HAL
archives-ouvertes.fr

Pénétration d'un solvant dans un gel poreux en consolidation : application à la restauration des oeuvres d'art

Marguerite Leang

▶ To cite this version:

Marguerite Leang. Pénétration d'un solvant dans un gel poreux en consolidation : application à la restauration des oeuvres d'art. Mécanique des structures [physics.class-ph]. Université Paris-Saclay, 2017. Français. <NNT : 2017SACLS469>. <tel-01721770>

HAL Id: tel-01721770
https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01721770

Submitted on 2 Mar 2018

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

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

université PARIS-SACLAY

NNT : 2017SACLS469

Thèse de doctorat

UNIVERSITÉ PARIS SUD
Comprendre le monde, construire l'avenir

Pénétration d'un solvant dans un gel poreux en consolidation : application à la restauration des œuvres d'art

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°564 Physique en Ile-de-France (PIF)
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 28 Novembre 2017, par

Mme Marguerite LEANG

Composition du Jury :

Mme Brigitte PANSU Professeure des Universités, LPS, Orsay	Présidente
M. Yahya RHARBI Chargé de Recherches, LRP, Grenoble	Rapporteur
M. Fabrice THALMANN Maître de Conférences, ICS, Strasbourg	Rapporteur
M. José BICO Maître de Conférences, PMMH, Paris	Examinateur
M. Michel MENU Ingénieur hors Classe, C2RMF, Paris	Examinateur
Mme Frédérique GIORGIUTTI-DAUPHINÉ Maître de Conférences, FAST, Orsay	Co-Directrice de thèse
Mme Lay-Theng LEE Directrice de Recherches, LLB, Gif sur Yvette	Co-Directrice de thèse
M. Ludovic PAUCHARD Directeur de Recherches, FAST, Orsay	Directeur de thèse

Pénétration d'un solvant dans un gel poreux en consolidation : application à la restauration des oeuvres d'art

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay,
préparée conjointement au
Laboratoire Fluides, Automatique et Systèmes Thermiques
et au Laboratoire Léon Brillouin

Sous la direction de : Mme Frédérique Giorgiutti-Dauphiné
Mme Lay-Theng Lee
M. Ludovic Pauchard

Préparée par : Marguerite Leang



Figure 1 – "Jeanne d'Arc en prison", Huile sur toile, avant (gauche) et après (droite) restauration ; de Louis Crignier (1790-1824), 1824, 1164 × 885 mm^2, Musée des Beaux-Arts, Amiens. Copyright Musée de Picardie, Amiens.

Ce travail a bénéficié d'un financement de la part du Laboratoire d'Excellence Physique Atomes Lumière Matière (LabEx PALM) dans le cadre d'une aide de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme Investissements d'Avenir portant la référence ANR-10-LABX-0039-PALM.

Remerciements

La gratitude est le sentiment intérieur de la bonté reçue. La reconnaissance est l'impulsion naturelle d'exprimer ce sentiment. Le remerciement est la suite de cette impulsion.

Henry van Dyke (1852-1933)

Ainsi s'achève ce manuscrit...par des remerciements. L'ironie du sort est qu'ils seront probablement lus en premier bien que rédigés en dernier. Ces remerciements sont destinés aux personnes que je considère comme ayant participé à l'histoire de ma thèse, qui a débutée bien avant sa date officielle. Vous parler d'elles est une joie pour moi car ce sont elles qui enrichissent ma thèse, au-delà de ce qui est visible dans les chapitres suivants.

Premiers pas...

Ce fut par une belle matinée ensoleillée que naquit mon goût pour l'art : le pouvoir extraordinaire d'une pomme fraîchement coupée en deux, mêlé à la satisfaction de la tremper dans de la peinture et de la poser sur une feuille blanche accrochée. À ce souvenir de maternelle viennent se rajouter ceux de cours d'arts plastiques de primaire avec Lucie. Ses cours étaient toujours sources de découvertes, d'imagination et pleins d'épopées fabuleuses. Merci Lucie ! C'est aussi à peu près à cette époque là que Tata et Tonton organisèrent cette échappée magique à Giverny, qui constitue un souvenir d'une grande félicité. Un grand merci à vous deux pour avoir suscité en moi cette sensibilité naissante pour l'impressionnisme. Le temps des musées arriva et leurs visites se prêtaient agréablement bien au contexte tant historique, artistique que musical des cours de primaire et de collège. Je tiens à remercier mes professeurs pour toutes ces découvertes culturelles qui me marqueront à jamais, et qui ont éveillé mon intérêt pour les musées et le patrimoine culturel.

Les années s'écoulèrent et ma découverte du monde de la recherche remonte à sept années dans le passé : à M. Mathieu Colombani, M. Yoël Forterre, M. Marc Joyeux, M. Philippe Marmottant, M. Arezki Boudaoud, M. Bruno Moulia, M. Hervé Cochard, Mme Sylvie Beaufils, Mme Camille Gambini, M. Alexis Peaucelle, Mme Evelyne Kolb et M. Olivier Pouliquen, je vous dis un grand merci pour m'avoir transmis votre enthousiasme pour la recherche, pour la biomécanique végétale mais pas seulement, et pour tout ce que vous m'avez appris. Rien à voir, me direz-vous, avec mon sujet de thèse...Rien *a priori*, mais sans toutes ces personnes, je n'aurais probablement pas décidé de réaliser une thèse et il m'incombe de le dire.

En parallèle des plantes, un intérêt florissant pour les colloïdes avait éclot. Peu de temps après les plantes carnivores, j'ai découvert les travaux de recherches de l'équipe du FAST sur les craquelures dans les peintures. Ce fut à l'occasion d'un projet expérimental sur la mémoire de boues asséchées avec mes deux camarades devenues amies, Anne Liszka et Amina Saadani, sous l'encadrement des professeurs Ken Sekimoto et Akio Nakahara. Professors, *arigatou gozaimasu !* I would like to express my deepest acknowledgment for your scientific knowledge, your enthusiasm and your remarkable human qualities. Professor So Kitzunesaki, i would like to thank you also for the rich scientific discussions we had. C'est ainsi que furent mes premiers pas dans le monde des colloïdes et du séchage.

Le sujet

Durant la période de recherche de sujets de thèse, ce fut M. Philippe Brunet qui m'évoqua ce sujet et je lui en suis énormément reconnaissante. Philippe, c'est toi que je voudrais remercier "en premier" car sans toi, je n'aurais probablement pas vécu cette aventure ni exploré ce sujet passionnant entre sciences et art. Merci infiniment pour ta disponibilité, ta bienveillance et tes conseils.

Je voudrais également remercier l'aide Investissements d'Avenir du Laboratoire d'Excellence Physique Atomes Lumière Matière (LabEx PALM, ANR-10-LABX-0039-PALM) pour avoir financé et favorisé la naissance de cette collaboration entre deux laboratoires complémentaires : le FAST et le LLB.

Les principaux protagonistes

Les trois piliers de cette thèse sont mes directeurs. Je m'adresse à eux pour leur exprimer ma gratitude et ma perception personnelle de ces trois années de travail en équipe. L'ordre choisi est celui dans lequel je les ai rencontrés chronologiquement.

Ludovic, trois années et demi se sont écoulées depuis notre première rencontre et notre montée pédestre le long de la rue de la colline. Je trouve que cette route illustre bien ma thèse avec des parties planes et une pente crescendo qui n'est pas facile et qui demande persévérance, efforts physiques et mentaux... Ces années n'ont pas toujours été faciles, surtout au début et sûrement en cours de route, et je te remercie pour avoir accepté de faire le chemin jusqu'à la fin avec moi. Pour tes qualités d'expérimentateur, tes blagues détendant l'atmosphère, les discussions scientifiques dans la salle de manipes mais pas seulement, et tous tes conseils : merci ! Merci aussi de m'avoir proposé d'organiser des réunions informelles entre jeunes : les discussions scientifiques qui en ont découlées furent enrichissantes, un vrai laboratoire d'idées ! Et bien sûr, merci pour les photos d'Idaho, les échanges sur l'art et ton souci de mon futur professionnel !

Frédérique, nous nous sommes ensuite rencontrées au FAST. Ta présentation du sujet fut excellente et cela m'a décidée à choisir ce sujet. Les qualités que je trouve admirables sont ton enthousiasme débordant, ton esprit de synthèse, ton sens de l'organisation et ta pédagogie. Je me souviendrai longtemps de nos réunions pour faire un point, des répétitions que nous avons faites pour mes présentations, ainsi que tes corrections détaillées et pertinentes pour mon manuscrit. Je te suis reconnaissante pour ta patience lors de la rédaction, qui m'a permis de rédiger sereinement. Merci également pour ta disponibilité chaque fois que j'avais des questions, pour tous tes conseils, ton aide fondamentale lors de la préparation de la soutenance et merci pour ton soutien concernant l'après-thèse. Je voulais te dire que j'étais très heureuse du chemin parcouru ensemble !

Lay-Theng, le premier souvenir que j'ai de toi est ta voix posée au téléphone. Tu m'expliquais alors la partie neutrons de mon sujet de thèse. Puis, tu m'as accueillie avec bienveillance au LLB. Pour moi, tu es un modèle de rigueur et de professionnalisme, et je t'exprime ma plus profonde reconnaissance pour tout ce que tu m'as appris. Nos réunions tardives à Saclay ou sur Paris, nos nombreuses attentes du dernier bus porte Nord ou pendant les weekend, tous ces souvenirs me rappellent à quel point tu t'impliquais dans ma thèse, merci car sans toi, elle n'aurait pas été la même ! Les sessions neutrons ont été toujours très plaisantes grâce à toi, malgré la fatigue qui s'accumulait. Tu m'as toujours laissé une grande liberté pour planifier quels échantillons passer sous le faisceau ou pour tester mes idées, et je t'en remercie. J'ai toujours trouvé admirable ton intérêt de valoriser nos résultats et de les relier avec ceux que j'obtenais au FAST, je suis heureuse que tu m'aies transmis ton bon goût pour les neutrons. Merci également de m'avoir proposé de participer aux réglages d'Hermès : ce fut un énorme honneur de travailler à tes côtés !

La grande complémentarité entre Lay-Theng, Frédérique et Ludovic m'a toujours impressionnée et a été déterminante pour ce projet. Merci à tous les trois pour m'avoir formée et laissée explorer différentes thématiques, pour vos compétences scientifiques, votre confiance et votre disponibilité. Et aussi de m'avoir encouragée pour toutes les présentations scientifiques et formations doctorales auxquelles je voulais participer ! Le constat du début de la thèse n'annonçait probablement que des altérations, je tenais à vous remercier de m'avoir laissé une chance d'aller jusqu'au bout et avant tout, de participer à leur restauration, qui, certes, a demandé du temps et des efforts de la part de chacun de nous, mais le résultat est riche et en valait la peine. Je peux dire que ce fut un véritable plaisir de travailler avec vous, scientifiquement et humainement !

Premier décor : de fastueuses années

La première année de thèse a été effectuée principalement au FAST, puis les expériences au LLB ont commencé en début de seconde année. Je commencerai donc par remercier mes collègues du FAST. Le FAST est un laboratoire où il fait bon vivre, où des personnes arrivent et d'autres en repartent. Il recèle une très bonne ambiance générale rythmée par des discussions scientifiques mais aussi d'évènements annuels festifs où tout le monde se réjouit autour de gâteaux venus d'ailleurs, de galettes des rois, d'une journée scientifique suivie par un BBQ, de la fête de la science, d'un repas de Noël et de pots.

Au directeur du FAST, Marc Rabaud, un grand merci pour son accueil chaleureux et sa direction. C'était toujours un plaisir de discuter avec toi, et merci pour ton soutien lors des réunions informelles entre membres non-permanents. Je n'aurais pas pu faire grand chose sans Monique Sainte-Rose et Mai Guerrib : je retiendrai votre douce bienveillance et merci pour tous les services que vous m'avez rendus ! Monique, je garderai longtemps en mémoire ton beau sourire rayonnant, tes gâteaux exquis à la goyave et à la noix de coco provenant de l'autre côté de l'Atlantique ! Mai, merci pour ta gentillesse, ton souci des autres et ton humour ! Je n'oublie par le travail remarquable de Johannes Amarni, Alban Aubertin, Lionel Auffray, Christian Borget, Babacar Ndoye, Rafaël Pidoux : merci pour votre bonne humeur et votre professionnalisme ! Un profond respect pour le travail irréprochable de Maria : merci encore pour tous tes encouragements et ton courage impressionnant !

Je remercie également les étudiants de passage en stage pour leur sympathie et leur participation à la vie du labo : Bruno Ligeard, Sylvain Chateau, Joris Chateau, Cosme Milesi-Brault, Arthur Charlet, Camille Manuel, Adnaé Engueng, Jianfeng Ma, Antoine Hector, Julien Bouvard, Mathieu Oléron, Vincent Labarre, Clément Mendy, Jacky Nguyen, Alioune Camara, Florent Doublet, Jean Saint-Vil, Paul Balondrade, Claire Coutant, Marine Aulnette, Guillaume Renard, Aymeric Roux, Enora Merlin-Anglad, Thomas. To Motochika Inoue and Mayu Kiriki, i express my acknowledgement for your artistic curiosity and for cultural discoveries ! Merci Isabelle pour ton goût pour l'art et ton petit renne, cousin du mien !

Merci à tous les membres permanents pour leur accueil chaleureux et les moments partagés au cesfo, dans la salle café ou dans les couloirs ! Je tiens à remercier vivement Frédéric Doumenc pour ses explications sur la machine à ultrasons, le tensiomètre et pour le matériel prêté ! Béatrice Guerrier pour les livres empruntés et sa belle voix enjouée ! Harold Auradou pour sa gentillesse et le livre de Jacob Bear ; Cyprien pour ses blagues, les clés et le coca ; Emilie Dressaire pour tous ses conseils sur la thèse et son regard sur l'après-thèse ; Jérôme Martin, Georges Gauthier, Véronique Lazarus, Laurent Talon pour les vives discussions du midi. Je remercie Yann Bertho pour son dynamisme ; Antoine Seguin pour sa sérénité ; Frédéric Moisy pour son aide précieuse le jour J - une histoire de chaises musicales ; Jean-Pierre Hulin pour son éternelle bienveillance et ses salutations chaleureuses ! Merci à vous et à Georg Dietze pour vos précieux conseils sur les articles scientifiques ! Georg, merci pour toutes les discussions scientifiques, culturelles et pistes pour l'après-thèse ! Merci à Anne Davaille pour les discussions autour de la géophysique et des

dispersions colloïdales ; Neil Ribe pour les beaux airs d'Opéra qui remontent le moral ; merci à Philippe Gondret pour la musique classique qui flotte dans les airs partout où il passe ; enfin, merci à Nicole Rakotomalala pour sa présence rassurante dans la grande halle.

Le FAST compte de nombreux jeunes chercheurs et chercheuses, brillants, que je remercie : Manish Vasoya ; Sarah Badr ; Antoine Campagne ; Richard Villey ; Hector Matias Lopez et Johan Paiola merci à tous les deux pour votre écoute et votre sympathie ; Nathanaël Machicoane, un plaisir de t'avoir revu à l'APS. Merci à Thibaut Chevalier pour ses conseils avisés ; Samuel Paillat et son caramel qui embaume la grande halle - fameux souvenirs lors de la soirée foot ; Guillaume Chivot et ses saluts ; Florent Lachaussée pour ses prodigieuses montées en 10 min chrono et ses talents d'orateur digne d'un comédien de théâtre ! À Aurore Sibrant, un grand merci pour ta bienveillance et tes passages à mon bureau les vendredis soir : merci pour nos discussions, ton aide et le cinéFAST. Des déjeuners Paris-Brest seraient adaptés pour savoir qui de toi ou de Florent, gagnera à la fin du repas. Merci à Anna Paquier pour la co-organisation des journées des non-permanents et pour avoir été ma co-représentante des non-permanents aux conseils du labo.

Dear Mohar Dey, i would like to thank you deeply for your kindness, your wise advice in sorrows and in joyful times. Nice trip in Portland Oregon and in Vancouver ! Thank your for the visits of the Museum of Anthropology at UBC, the Beaty biodiversity museum and, of course, your excellent cooking skills ! Quiero agradecer a Lucrecia Roht, para su amabilidad, e su impresionante curiosidad científica ! Lucrecia, merci pour ta persévérance et ton goût de la recherche, exemplaires qui m'ont inspirée plus d'une fois ! Je dois ma reconnaissance envers Romaric Kostenko pour la co-organisation des réunions informelles entre jeunes, les pauses thés et les discussions tant philosophiques que scientifiques ! Merci pour avoir attendu avec moi, à l'autre bout du fil, un samedi soir, jusqu'à ce que je change mon échantillon sur Hermès ! À Manon Robbe-Saule, je voudrais dire un grand merci pour les discussions autour de la langue de Molière et pour la sérénité que tu transmets autour de toi ! Perrine Freydier et Yiqin Li, merci pour votre gentillesse et les discussions pauses thé très sympathiques que nous avons eues, de très belles découvertes à toutes les deux pour la suite ! Maxime Brunet, plein de bonnes choses pour ta thèse ! Bien que tu arrives en première année et que je parte, ce fut enrichissant de discuter avec toi, merci pour ces moments au labo ou en dehors - en mémoire du Breizh Café avec Mayu ! Adama Creppy, je me rappelle encore qu'Harold te présentait le labo lorsque tu es arrivé. Je te dis merci pour ton goût pour la recherche et ton partage d'expériences qui m'encourageaient à persévérer ! Avec Arnaud Salvador et Wen Yang, je voudrais vous remercier pour votre sympathie et votre enthousiasme à faire partager vos lifehacks ! Vous étiez toujours prêts à me donner un coup de main sur Matlab ou LaTeX, et je voulais vous dire que cela m'avait énormément touchée. Au-delà du plan scientifique, merci à tous les trois pour les discussions sur la vie ! Wen, merci pour ta bonne humeur et ta patience puisque tu ratais inexorablement un train lorsque je faisais partie des trajets Orsay-Paris ! À Arnaud Lesaine, j'adresse ma gratitude pour toutes les discussions édifiantes sur le séchage et sur la mécanique de la rupture. À tous les 3ème année, bon courage pour cette dernière année, vous verrez, elle passera en un clin d'oeil et je ne doute pas une seconde que vos thèses seront brillamment accueillies dans le monde scientifique !

Une mention spéciale à mes co-bureaux : merci à Nicolas Kofman pour ton accueil chaleureux alors que tu étais dans ta phase de préparation de soutenance, Bingrui Xu pour ta persévérance et les déjeuners tardifs, Danièle Brand for your kindness ; le trio de géophysiciens inséparables : Gianluca Gerardi pour tous tes mots encourageants surtout à la fin, ton écoute et ton sens de l'entre-aide ; Arnaud Salvador pour l'impressionnante éclipse suivie en direct, les soirées studieuses au labo et l'épisode de l'écran tourné à 90 degrés ; Nicolò Sgreva for your jokes, and never mind for taking my desk...- i'm just kidding ! Thank you for exchanging our offices : your first office was very nice for writing a thesis, so, thank you ! See you soon to talk in French ! Chen Liu, bien que tu ne sois pas resté longtemps dans ce nouveau bureau, ta présence fut rassurante lors de l'envoi de mon manuscrit, merci pour ton partage d'expériences, et aussi pour le thé à la vanille !

Et *last but not least* : à mon "coturne", M. Dominique Salin, ton optimisme et ta bienveillance m'épateront toujours. Merci pour tout, ce fut un grand plaisir pour moi aussi d'avoir partagé ton bureau "calme" et paisible, parfaitement adapté pour la rédaction ! Sa situation géographique près de la salle café était stratégique pour me revigorer, sans parler des jouets hypnotisant de ton bureau !

Un merci particulier à Stéphane Perrard pour avoir passé une matinée pour optimiser ma présentation de thèse. Chen, Wen, Arnaud L. et Sophie Mergui merci d'avoir été assez motivés pour m'écouter répéter. Merci à tous pour vos remarques pertinentes et perspicaces lors de ma préparation de soutenance et de votre intérêt pour mon sujet.

Second décor : le monde des neutrons

Mon second laboratoire, le Laboratoire Léon Brillouin, constitue le fleuron de la neutronique française. Il y règne une ambiance studieuse et chaleureuse. Les chercheurs développent à la fois leurs propres recherches, ils assurent également des cours, TP et formations sur les grands instruments dont j'ai eu la chance de bénéficier. De nombreuses communautés scientifiques y séjournent selon le temps de faisceau accordé, et circulent entre le LLB et le bâtiment 541 où se trouvent le réacteur Orphée et les spectromètres, au CEA de Saclay. Et de temps à autre, un voyage sur Saturne s'impose pour se reposer entre les manipes. De mon expérience au LLB, je peux dire que c'est un haut-lieu qui favorise les échanges scientifiques et culturels.

Tout d'abord, j'adresse ma reconnaissance envers la directrice, Mme Christiane Alba-Simionesco et le directeur adjoint, M. Eric Eliot pour leur accueil chaleureux et courtois au sein du laboratoire.

Je n'aurais pas pu mener à bien mes expériences sans l'aide de Mme Anne Touze, Mme Aurore Verdier et M. Alain Menelle : merci pour toutes les demandes d'accès au centre, à Orphée et à Saturne, lors des sessions neutrons mais aussi pour les nombreux papiers administratifs. J'en profite pour saluer l'ensemble du personnel d'Orphée et SPR. Côté finances, merci également à Olivier Sineau pour son professionnalisme dans la bonne humeur ! Olivier Tessier merci pour la belle pièce en téflon digne d'un chef d'oeuvre et tout le matériel prêté, Vincent Thévenin merci pour ta sympathie et les cellules pour mes expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ; Arnaud Hélary pour votre aide précieuse sur PACE. À Francis Gibert, mon plus profond respect pour ton expertise et merci parce que tu m'as dépannée plus d'une fois pour mon dosicard en manque de batterie. La mise en place des tentes sur IMAGINE reste mémorable et merci pour ta présence rassurante le jour J !

Les premières expériences de neutrons réalisées portaient sur l'imagerie. Je remercie Frédéric Ott pour tout ce qu'il m'a appris sur l'imagerie de neutrons, ses précieux conseils pour la mise en place des échantillons, ses connaissances scientifiques encyclopédiques, son enthousiasme et sa disponibilité. Puis, Fabrice Cousin proposa de réaliser quelques expériences de diffusion de neutrons aux petits angles sur le spectromètre PACE. Fabrice, merci pour avoir été un excellent professeur lors des FANs et lors des sessions sur PACE ; pour ta grande sympathie et tes précieuses connaissances des Ludox ! Merci d'avoir profité des TP pour me proposer de passer mes échantillons ! Ensuite, pour te répondre, je ne crois pas avoir séchée, j'étais plutôt sur PACE mais ce n'était pas si net ? Je n'oublie bien évidemment pas tes soigneuses relectures et corrections de certains chapitres de mon manuscrit : merci infiniment Fabrice pour tout cela ! Je tenais à remercier vivement mes voisins de bureau de l'autre côté du couloir : Clémence Le Coeur et Alexis Chennevière. Merci pour votre gentillesse, votre disponibilité et tous vos conseils ainsi que vos partages d'expériences de la vie ! Clémence, à bientôt sur des vélos et Alexis, promis, plus de tête de zombie ? Je garderai un très bon souvenir du café et de nos discussions matinales avec Fabrice.

Je remercie également Angélique Rossi pour sa présence indispensable assurant un environnement de travail agréable ; Marianne Blombed pour son aide en chimie et le matériel prêté ; Annie Brûlet qui apporte une ambiance conviviale au 3ème étage et notamment les pots de fin d'année ; Marie-Claire Bellisent-Funel ; François Boué ; Patrick Judeinstein pour son amabilité ; Véronique Arluison ; Nancy Brodie-Linder pour ses recherches passionnantes ; Françoise Damay et Sylvain Petit pour les discussions matinales autour du café ; Laurence Noirez pour sa courtoisie ; Frédéric Legendre pour son expertise ; Robert Papoular pour son amabilité ; Pascale Jegou pour les discussions sur l'art ; Gaston Exil et Rémy Lautié pour l'aide informatique sur mon pc ; José Teixeira ; Nicolas Martin et Grégory Chaboussant, que je croisais en tant que voisins d'Hermès, votre persévérance m'a marquée ; Sophie Combet-Jeancenel pour sa gentillesse, les discussions scientifiques et amicales ; Giulia Fadda pour ses anecdotes se terminant par une morale édifiante. Le 3ème étage ne serait pas le même sans les discussions dynamiques de Jean-Marc Zanotti, Jacques Jestin, Stéphane Longeville et Didier Lairez. Didier, un grand merci pour ta rigueur, tes idées ingénieuses sur les manipes et ton grand enthousiasme ! Je voulais te dire que ton implication dans nos expériences sur Hermès et ton professionnalisme me rendaient admirative. Ta présence physique ou virtuelle étaient toujours rassurants. Je ne peux pas ne pas évoquer tes programmes automatiques vraiment géniaux, et qui simplifient grandement la vie des expérimentateurs ! Merci pour tout !

Je suis reconnaissante envers les jeunes du labo pour leur sens de la solidarité, les nombreuses discussions et les moments en dehors du CEA : Quentin Berrod, Filippo Ferdeghini, Philip Kahl, Manila Songvilay, Simone Scussat, Mikkel Hartmann Jensen, Laura, Krzysztof Kubiak, Jade Pasquier, Erigene Bakangura. Thank to Sumit Mehan for advice and many discussions about colloidal dispersions. My acknowledgment to Rodrigo De Oliveira Silva for scientific paper exchanges, discussions about tea or coffee and wise advice on writing thesis from the end. Oriana Osta-Rangel, merci pour ta gentillesse, ta joie de vivre et l'homophone "les lions brillent loin" ! David Partouche, ton calme en toutes circonstances est exemplaire, la rencontre à la station essence fut rigolote ! Pamitha Chandrabalan, merci en souvenir de tous ces bons moments, de la musique matinale aux plateaux similaires en passant par la virée à la bibliothèque, et merci pour toute la joie que tu apportes ! Ce fut un grand plaisir de vous avoir tous rencontrés !

Un merci spécial à mes camarades de thèse qui ont commencé en même temps que moi : merci Raphaël Dos Santos pour tes encouragements, toutes mes félicitations pour ta thèse et bon vent pour la suite ! Antoine Malabirade et Marc-Antoine Thual, merci à vous deux pour avoir été présents tout au long de ces 3 années, dans les bons et les mauvais jours. Merci pour m'avoir motivée au cours de ce marathon, pendant les manipes neutrons, pour vos regards sur la thèse et les nombreuses discussions que nous avons eues.

Je terminerai par mes fabuleux co-bureaux. Premièrement, Eva Rabot. Tu terminais presque ton post-doc au LLB lorsque je suis arrivée. Eva, il faut absolument que je te dise à quel point tes macros sont top et merci pour tout ce que tu m'as appris sur le traitement d'images et tes explications claires et pédagogiques ! Ton efficacité restera gravée longtemps dans ma mémoire ! Une seconde personne très importante à mes yeux est Aline Maire du Poset. Aline, merci pour ton amitié et la joie que tu apportes chaque fois que tu es au LLB ! Je te souhaite de finir ce marathon en beauté ! Tu verras, tu graviras d'autres montagnes et je crois que Camille Loupiac sera d'accord avec moi pour dire qu'il règne une ambiance studieuse au LLB, propice à l'inspiration pour la rédaction. Merci Camille pour ces moments de rédactions communes, je retiendrai ta gentillesse, tes anecdotes, ton prêt des boîtes de sels - indispensables pour le séchage ! - et les M&M's ! Et aussi pour les conseils sur les schémas synthèses ! À Azad Erman, merci pour ces échanges riches sur le séchage et bon courage pour la suite ! Enfin, Namphon Croiziers De Lacvivier, ce fut un plaisir de t'avoir comptée parmi nous !

Les sessions neutrons lors de weekend, tôt tôt le matin ou à Saturne furent riches de rencontres enrichissantes : merci à Jonathan Thevenot, Evelyne Lutton, Efi Tsompopoulou, Uyen Huynh, Tuyen, Gaëlle Le Fer, Florence Porcher et ses collaborateurs : Hugo Dufour, Laureline Porcar, Leila Ben Mahfoud, Valentina Giordano, Stéphane Pailhès pour la soirée pizza à Saturne. Je n'oublie pas la grande gentillesse de Laurent Maréchal : merci pour le lavage des cellules Hellma alors que c'était à moi de le faire !

Une pensée pour Dominique Lestelle : merci pour ton amabilité surtout lorsque je revenais chargée de Saturne, merci aussi pour tes idées ingénieuses sur les plantes et tes anecdotes rigolotes entre Saclay et Paris.

Troisième décor : le Hall du vide

Au cours de ces trois années, j'ai consacré une part importante à l'enseignement. Ma gratitude revient à M. Florian Monsef pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon monitorat à l'IUT d'Orsay, et pour sa confiance. Un grand merci également à M. Armand Le Noxaïc et M. Laurent Nagat pour leur goût des sciences, leur bonne humeur et surtout leur maîtrise de l'art de la rhétorique ! Armand, merci pour tout ce que tu m'as appris, pour tes cours épurés, très bien construits, captivant l'auditoire ! Laurent, ton esprit méticuleux m'épatera toujours autant, merci pour ton aide précieuse chaque fois que j'en avais besoin.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers M. Abderrahmane Boucheffa et M. François Pesty, pour la confiance que vous m'aviez accordée, pour l'aide à la préparation des TP de mécanique des fluides et des techniques du vide. Merci pour votre patience et vos explications chaque fois que j'avais des questions ! Et pour les professeurs pédagogues et exemplaires que vous êtes !

Merci à M. Pascal Aubert pour la discussion au début de mon monitorat, à M. Grégoire Michelutti pour l'évaluation des stages ! À tous, je tenais à vous dire que ce fut un énorme honneur et plaisir de travailler à vos côtés !

Merci également à Mme Carole Cheyrouse et Mme Roselyne Renault pour leur accueil toujours chaleureux, illuminant la journée. Je voudrais également dire à mes étudiants que ce fut un plaisir de travailler avec eux.

Le suivi

Bien sûr, en dehors de ces cadres, le suivi était assuré par d'autres scientifiques. Ainsi, je tenais à remercier M. Gilles Montambaux et M. Claude Pasquier, directeurs successifs de l'ED Physique en Ile-de-France pour le suivi régulier de ma thèse. Je remercie également Mme Sylvie Hénon, Arnaud Raoux pour leur participation à mon comité de thèse et Mme Sabine Hoarau, pour son aide précieuse. Je remercie Mme Marie-Caroline Jullien pour les discussions que nous avons eues au début de ma thèse.

À mon parrain scientifique, M. Lamine Hattali, j'exprime toute ma reconnaissance pour les discussions toujours constructives que nous avons eues, et le regard bienveillant que tu as porté sur ma thèse ! Cela a toujours mené à des réflexions m'aidant à améliorer mon travail. Merci également à Mme Emmanuelle Rio, d'avoir accepté d'être ma tutrice scientifique ainsi que pour les questions pertinentes lors du comité de fin de thèse. Cela m'a aidée pour la préparation de la soutenance.

J'en profite pour remercier l'ensemble du personnel administratif de Paris Sud avec qui j'ai interagi : Mme Laurence Alves et Mme Laurie Vincent pour le service du personnel ; Mme Marie Christine Mignier pour les inscriptions annuelles ; Mme Valérie Le Port pour sa patience et son indulgence concernant les dépôts électroniques de ma thèse ainsi que son archivage.

Les membres du jury

Je remercie chaleureusement les membres de mon jury pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer mon travail et pour l'intérêt porté sur ce sujet : Messieurs Fabrice Thalmann et Yahya Rharbi, je tiens à vous remercier pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et pour vos remarques pertinentes et constructives. Merci à Mme Brigitte Pansu pour sa présidence dynamique, M. Michel Menu pour ses connaissances tant scientifiques qu'en histoire de l'art et M. José Bico pour son grand enthousiasme scientifique. Je vous remercie tous pour vos suggestions en vue d'améliorer la qualité de ce manuscrit, et pour les discussions scientifiques enrichissantes qui en ont découlées.

Les rencontres

Je remercie également M. Bernard Cabane, Mme Sylvie Kwok et Mr. Lucas Goehring pour les discussions scientifiques riches sur les dispersions colloïdales. Merci à M. Guillaume Berthout pour son efficacité, ses réponses claires et précises, concernant le micro-indenteur. Un grand merci à Anaïs Genty-Vincent et à Clémentine Bossy pour l'acquisition des mesures sur le tableau de Louis Crignier, "Jeanne d'Arc en prison". Je remercie également le C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France) et M. Michel Menu pour avoir permis ces mesures à l'aide du microscope HIROX, avant mon arrivée en thèse. Gianluca Gariani, je voulais te dire merci pour la présentation de ton sujet de thèse à l'INP lors des journées européennes du patrimoine et ton enthousiasme à présenter ton impressionnant laboratoire ! Et merci à Pierre Trinh pour les échanges scientifiques et culturels !

J'ai pu rencontré de nombreuses personnes au cours de la thèse, qui m'ont toujours redonné le sourire, je pense à Joseph Mansart et ses anecdotes du LPS ; Alex Louat, Inés Rodríguez Arias et Manali Vivek pour leur sympathie ; Niloufar Nilforoushan et son enthousiasme scientifique débordant ; Shreyas and scientific discussions on bus 7 but also musical and cultural exchanges ; ma copine Floriana Zefi aux doctoriales ; Rita Tozy pour ton beau sourire ; Fanny Cattani et Rémy Jouclas merci pour vos astuces au billard ; Samuel Poincloux pour le partage de tes travaux sur le tricot et les articles sur le comportement mécanique de tissus sous sollicitations (c'est proche des toiles) ; Élodie Chaudan et Théophile Chirac, pour avoir fait remonter des souvenirs de S.-L. - et pour vos explications passionnantes de vos thèses, merci Théophile pour ta présence le jour de la soutenance !

Émilie Forel, merci pour ta gentillesse notamment lors de nos rencontres sur le chemin de l'IUT mais aussi pour tes invitations au LPS ! Tu avais toujours les mots qu'il fallait pour me remonter le moral, je t'adresse un merci plein de gratitude ! J'ai été très heureuse de rencontrer et de discuter avec Manon Marchand et Maxime Schneider. Manon, ton sujet de thèse est passionnant, je te souhaite le meilleur pour la suite ! Et Maxime, merci pour ta grande sympathie ! Merci à Mme Sandrine Mariot pour les discussions et expériences sur le microscope confocal, merci à Mme Brigitte Pansu pour la préparation méticuleuse de solutions de fluorescéine et de rhodamine B pour que nous puissions visualiser l'imprégnation au microscope confocal. Merci à M. Jéril Dégrouard pour son accueil chaleureux et ses réponses à propos du MEB.

En mémoire de l'aventure *Green chouette* aux doctoriales, merci à Julio Arturo Rabanal Reina, Salma Ben Harb, Pierre-Marie Damon, Leila Hadded, Luiz Henrique Vale Silva, Laura Laencina, Clément Martinache et Jérémy Verdiere !

Aux rencontres des jeunes physicie^{n}n^{e}s, je remercie les comités d'organisation et en particulier Sarah Houver, Quentin Ficheux et Tanguy Fardet pour leur bienveillance.

L'entrée des artistes

En dehors du plan scientifique, j'ai eu l'occasion de croiser des professionnels de la conservation-restauration : à Fleur Foucher, j'adresse toute mon admiration pour ses travaux remarquables, merci pour m'avoir accueillie chaleureusement à ton atelier, pour ta curiosité et ta grande disponibilité alors que tu étais sur un chantier dans le Périgord ! Je tiens à remercier M. Thierry Lalot, mesdames Claire Bételu, Aurélie Nicolaus, Delphine Burlot pour m'avoir permise de suivre des cours sur les technologie de la peinture et sur les différents types d'altérations des peintures de chevalet. J'ai vraiment beaucoup appris auprès de vous et de vos étudiantes lors de séances de travaux pratiques sur le décrassage, et le nettoyage de vernis sur de vraies peintures. Un grand merci à Lélia, Hélène, Aya, Pauline, Floriane, Noémie, Nelly, Pénélope, Sidonie, Cassandra, Léa et Sarah pour votre accueil chaleureux. Votre intérêt pour la conservation-restauration est vraiment admirable ! La visite de chantier de l'église Saint Jacques à Montrouge fut surprenante !

À l'atelier peinture du CESFO, merci pour l'atmosphère bon enfant qui y règne, merci à tous les artistes en particulier Chantal Maguéro pour son accueil très amical et à Arnaud Grappin pour ses cours sur l'ombre et la lumière, et l'observation de reflets chatoyants aux couleurs d'ocres.

Je remercie également tout l'atelier peinture de l'AAC-CEA : Fabien Cateux pour vos prodigieux cours et votre sensibilité ; Fernand pour votre regard aiguisé et vos conseils d'observation ; Nicole et Brigitte pour votre bienveillance ; Elizaveta pour les retours sur Paris et ta gentillesse ; Gilbert pour vos explications sur les couleurs et pour l'appui-main que je garderai précieusement ; Christèle, Pascale, Elisabeth, Florence, Marylène, Lyliane, Sandra pour votre bonne humeur ! Henriette, merci pour tes conseils sur les châssis ; James pour le partage de peintures ; et Isabelle, ma binôme pour les portraits ! Marie-Pierre Hugon, merci pour votre affabilité et toutes ces passionnantes expositions sur Camille Pissaro et l'impressionnante collection d'Alicia Koplowitz ! Je voulais vous dire à tous que j'ai passé des moments exceptionnels en votre présence, me permettant de renouveler mes pensées !

La palette aux mille couleurs

Elle regorge des personnes qui m'ont apporté, chacune à leur manière, une couleur, une nuance à ma thèse. Laurence, Joël, Lili, Marc, Claire et Astrid, Noémie, Adrien, Mathieu, Vivien et bien sûr, Pascal C., un énorme merci pour votre soutien, vos conseils avisés, vos brillantes explications, votre bienveillance et votre écoute ! Je ne serai certainement pas arrivée au bout sans vous.

Sara, merci pour ton amitié de longue date et tous les bons moments passés ensemble. Je te remercie pour toutes nos discussions philosophiques, nos visites culturelles, ta sensibilité et ton souci de mon bien-être. Je n'oublie pas Thomas pour la découverte de Mr. X, rue de la reine blanche ! Chloé et Raphaël, merci pour votre optimisme, votre altruisme et votre soutien moral au-delà de l'Atlantique ! Chloé, merci pour ton regard d'artiste et ta vivacité d'esprit ! Je n'oublie bien évidemment pas Flora : merci pour ta présence, ta bonne humeur contagieuse et nos balades qui aèrent les idées ! Merci Céline pour ton écoute et tes paroles rassurantes depuis le temps qu'on se connait ! Mai-Anh et Quân, merci d'être venus assister à la représentation de "Marc l'expérience" et nos réflexions sur la vie !

Mathilde, Camille et Tristan : que du bonheur à tous les trois, merci pour votre accueil chaleureux. Camille, je te remercie profondément pour ton suivi de mon parcours depuis toutes ces années, pour tous tes encouragements lors de mes coups de blues et ta douceur ! Anne et Amina, Laëtitia, Arnold, Jérémy et Nicolas, merci pour votre amitié malgré la distance, votre optimisme, votre soutien et que de beaux parcours depuis la L3 ! Kombossé, quel plaisir de t'avoir revue au CEA, merci pour tes encouragements et je te souhaite une très belle fin de thèse !

Marion, Sandra et Benjamin : merci pour toutes les joyeuses réjouissances vous m'avez apportées, vos encouragements depuis le début et votre amitié ; à Alizée, Marceau, Clément, Aurélien, Hadrien, Marc-Antoine M. et Adrien, je vous dis merci pour votre amabilité et bon courage pour cette dernière ligne droite ! Vous allez être tous brillants, j'en suis sûre !

Aux docteurs Hélène, Anaïs et Alexis, j'adresse toutes mes félicitations et ma profonde reconnaissance pour votre soutien indéfaillible depuis le début de nos thèses respectives. À Lucile, merci pour ton enthousiasme débordant et je t'envoie toute une montagne de pensées pour cette dernière année, qui sera couronnée de succès !

Yixian et Yong, merci pour ces moments mémorables sur Paris ou sur Orsay et pour votre amitié depuis Mars". Yixian, un énorme merci pour tous tes encouragements, ta compréhension, ta bonne humeur, tes blagues et tes conseils qui m'ont toujours donnés envie d'aller de l'avant, surtout quand je n'étais pas au mieux. Le projet M.I.T. tient toujours si tu es partante ! D'ailleurs, Léo salue Deaudeau et Leilei ! Aux trois pirates du sud, Mathieu, François et Jean-François, à Lionel et à Jean-Philippe, merci pour vos encouragements sous diverses formes : rhétorique, bd, photographique et vocales !

Ma chère Wenyuan, merci pour m'avoir accompagnée depuis le temps des plantes carnivores, pour m'avoir fait découvrir les GBU et pour ces temps de partage enrichissants et fortifiants ! Pierrette et Diana, merci pour vos nombreux encouragements qui redonnent de l'optimisme ! Marion, merci pour tous ces moments de réflexions profondes à travers nos lectures ! À ma petite Sophie, OIA ou méthode suédoise pour notre une à une ? Chamarie, merci pour les PDP ! Merci à Cécile et mini-cécile, Guillaume, Halix, Susan, Isabelle, Mathilde, Laëtitia, Nia embarking, Génovah et Joyce, Vicentia et les chants de Noël, Olivier et les PIM's mardis, Laura, Sandra K. pour la discussion édifiante à Champfleuri, Maïlys et Ivan. Un merci aux gbussiennes et gbussiens du Sud : Priscille et Gabriel, Garance, Sylvie et Stéphanie, Kévin, Marie L. et Manue. Et à Annie, merci pour tes sages conseils entre deux expériences au CEA, et les moments de détente toujours remplis de blagues et d'imagination débordante. La rédaction aura sans aucun doute eu un autre tournant sans les magnifiques morceaux de July, October, Yiruma, Joe Hisaishi et By Jun, merci pour la douce musique ! Enfin, tonton Tchen, merci pour ton âme d'enfant et tes séjours à Paris, toujours plaisants !

Papa et maman, la team composée de T.I.M. alias ma petite muffin, Zaza et Maty, merci pour tout l'amour inconditionnel que vous me portez, votre soutien géniallissime quelles que soient les tempêtes de la vie et vos soigneuses relectures. Vous êtes super géniaux, que puis-je dire de plus ? Et enfin, merci J. pour tout !

Ce fut un réel honneur d'avoir pu côtoyer toutes les personnes que j'ai croisées au cours de ma thèse. À celles et ceux que j'ai oubliés de mentionner, toutes mes excuses. Je terminerai par cette citation d'Henry van Dyke, qui se veut encourageante : *Soyez heureux de vivre : cela vous donne une chance d'aimer et de travailler, de vous amuser et de regarder les étoiles.*

Table des matières

Introduction **31**

1 Peintures d'art, techniques de restauration et systèmes modèles **39**

1.1 Complexité d'une peinture de chevalet . . . 40
1.1.1 Composition d'une peinture de chevalet et évolution des techniques . . . 40
1.1.2 Support, encollage et préparation . . . 41
1.1.3 Éléments constituants de la couche picturale : pigments, colorants, liants et diluants . . . 43
1.1.4 Vernis . . . 45
1.1.5 Techniques d'analyses en sciences du patrimoine . . . 46
1.2 Altérations d'une peinture de chevalet . . . 49
1.2.1 Le réseau de craquelures . . . 51
1.2.2 Les craquelures de séchage, dites prématurées . . . 51
1.2.3 Les craquelures d'âge . . . 52
1.3 Techniques de restauration des oeuvres d'art . . . 52
1.3.1 Techniques sèches et aqueuses . . . 53
1.3.2 Impact des procédés de restauration . . . 53
1.4 Vers des systèmes modèles pour comprendre les altérations dans les peintures . . . 54
1.4.1 Les systèmes modèles . . . 54
1.4.1.1 Physico-chimie des nanoparticules de silice . . . 54
1.4.1.2 Forces d'interactions dans une dispersion colloïdale et théorie DLVO . . . 55
1.4.1.3 Caractéristiques des systèmes modèles . . . 57
1.4.2 Les mécanismes physiques à l'oeuvre lors du séchage . . . 58
1.4.3 Le matériau consolidé : un milieu poreux . . . 61
1.4.3.1 Paramètres caractéristiques du matériau poreux 61
1.4.3.2 Dynamique d'imprégnation dans un capillaire . 63
1.4.3.3 Dynamique d'imprégnation dans un milieu poreux . . . 66
1.4.4 Rhéologie et mécanique des gels poreux . . . 67
1.4.4.1 Phénoménologie de modèles rhéologiques . . . 67
1.4.4.2 Indentation . . . 69
1.4.4.3 Poroélasticité . . . 70

2 Structure des dispersions colloïdales au cours du séchage par réflectivité de neutrons et diffusion de neutrons aux petits angles **73**
2.1 Introduction . . . 74
2.2 Structure en surface d'une dispersion en cours de séchage : étude par réflectivité de neutrons . . . 78
2.2.1 Réflectivité de neutrons . . . 78
2.2.1.1 Indice de réfraction neutronique . . . 78
2.2.1.2 Réflectivité de Fresnel . . . 79
2.2.2 Dispositif expérimental . . . 80
2.2.3 Résultats de réflectivité des dispersions en consolidation 81
2.2.3.1 Dispersion en équilibre : sans évaporation . . . 81
2.2.3.2 Dispersions au cours du séchage : avec évaporation . . . 84
2.2.3.3 Transition bosse/pic au cours du séchage . . . 88
2.2.3.4 Effet de la taille des particules . . . 92
2.2.3.5 Réversibilité du pic de diffusion au cours du séchage . . . 93
2.2.3.6 Fraction volumique en fonction du temps . . . 95
2.3 Structure en volume à différents états de consolidation : facteur de structure $S(Q)$ . . . 98
2.3.1 Protocole expérimental . . . 98
2.3.2 Comparaison entre dispersion mère et dispersion diluée . 98
2.3.3 Variations des spectres de diffusion au cours du séchage 99
2.3.4 Facteur de structure et modèle de Hayter MSA . . . 101
2.3.5 Distance caractéristique entre particules en cours de consolidation . . . 105
2.4 Résumé du chapitre . . . 109

3 Craquelures de séchage : des similarités mécaniques entre peintures d'art et systèmes modèles **111**
3.1 Introduction . . . 112
3.2 Etat de l'art sur les morphologies de craquelures . . . 113
3.2.1 Formation d'une craquelure . . . 113
3.2.2 Réseau de craquelures de séchage . . . 115
3.3 Ce que révèlent les craquelures . . . 118
3.4 Matériel et Méthodes . . . 119
3.4.1 Couche picturale . . . 119
3.4.2 Dispersions colloïdales . . . 120
3.5 Résultats et discussions . . . 125
3.5.1 Modèle . . . 125
3.5.2 Temps d'apparition des générations de craquelures . . . 129
3.5.3 Modules élastiques et contraintes seuil de plasticité . . . 131
3.5.4 Ouvertures de craquelures . . . 134
3.6 Résumé du chapitre . . . 137

4 Caractérisation d'un milieu poreux et imprégnation de liquide par imagerie de neutrons 139
4.1 Introduction sur l'imagerie de neutrons . . . 140
4.2 Matériel et méthode . . . 141
4.2.1 Station d'imagerie IMAGINE et principe de l'imagerie . 141
4.2.2 Formation des milieux poreux . . . 142
4.2.3 Traitement d'images . . . 142
4.3 États statiques de l'imprégnation . . . 146
4.3.1 Mesure du coefficient d'atténuation de l'eau . . . 147
4.3.2 Porosités . . . 148
4.4 Dynamique d'imprégnation . . . 151
4.4.1 Ecoulement dans un milieu poreux : loi de Darcy . . . 151
4.4.2 Loi de Lucas-Washburn et rayons effectifs de pores . . . 151
4.4.3 Perméabilité des milieux poreux . . . 155
4.5 Elargissement du front d'imprégnation . . . 156
4.6 Résumé sur l'imagerie de neutrons . . . 159

5 Mécanismes d'imprégnation d'une goutte sessile de solvant dans un milieu poreux et caractérisation des propriétés mécaniques de la zone imprégnée 161
5.1 Introduction, état de l'art et buts . . . 162
5.1.1 Dynamique d'étalement d'une goutte sessile sur un milieu non poreux . . . 162
5.1.2 Etat de l'art sur l'étalement, et l'absorption de goutte sur des substrats poreux . . . 163
5.2 Des gouttes au contact de poreux : mécanismes physiques et temps caractéristiques . . . 165
5.3 Equations du mouvement du fluide s'écoulant dans un milieu poreux . . . 168
5.4 Matériel et méthode . . . 171
5.4.1 Montage expérimental . . . 173
5.4.2 Grandeurs physiques mesurées . . . 176
5.5 Résultats et discussions . . . 177
5.5.1 Mécanismes . . . 177
5.5.1.1 Comparaison de profils expérimentaux et théoriques . . . 180
5.5.2 Influence de la viscosité et du volume déposé sur les profils 182
5.5.2.1 Rayon de la goutte et angle de contact . . . 182
5.5.2.2 Adimensionnements . . . 182
5.5.3 Estimation des perméabilités : loi de Darcy pour l'écoulement verticale et radial à l'intérieur du poreux . . . 186
5.6 Propriétés mécaniques et structurales avant et après imprégnation 189
5.6.1 Propriétés mécaniques par micro-indentation . . . 189
5.6.1.1 Matériel et protocole expérimental . . . 189
5.6.1.2 Résultats et discussions . . . 190
5.6.2 Propriétés structurales par réflectivité de neutrons . . . 196
5.7 Cohésion et dissolution . . . 197
5.7.1 Cohésion de la structure . . . 197

5.7.2 Dissolution 198
5.8 Conclusion du chapitre 200

A Formalisme de diffusion de neutrons aux petits angles 205
A. 1 Principe de la diffusion de neutrons aux petits angles 205
A. 1.1 Propriétés des neutrons 205
A. 1.2 Fonction d'onde associée à un neutron 206
A. 1.3 Diffusion par un atome 206
A. 1.4 Diffusion par N atomes 207
A. 2 Traitement de données 208
A. 2.1 Intensité du faisceau vide 208
A. 2.2 Intensité diffusée 208
A. 2.3 Mesure du facteur d'atténuation 209
A. 2.4 Soustraction 209
A. 2.5 Normalisation : intensité diffusée en unités H_2O 209

B Taille et polydispersité des dispersions par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) 211
B. 1 Dispositif expérimental 211
B. 2 Détermination de la taille des particules et de la polydispersité des particules : facteur de forme $P(Q)$ 213
B. 2.1 Protocole expérimental 213
B. 2.2 Facteur de forme P(Q) et modèle de sphères 214
B. 2.3 Résultats sur le facteur de forme des dispersions colloïdales diluées à 1% 214
B. 2.4 Avantage de la diffusion de neutrons aux petits angles . 215

Bibliographie 217

Liste des symboles

h_c	épaisseur critique en-dessous de laquelle aucune craquelure ne se forme, en m
$I_{diff,dilué}$	intensité du faisceau diffusé pour un système dilué
T_{CV}	transmission de la cellule vide
T_{H_2O}	transmission de l'eau
V_{total}	volume total du milieu poreux, en m^3
α	paramètre de friction visqueuse du gel, en $Pa.s$
$\bar{\sigma}_{xx}$	contrainte de séchage, moyennée sur l'épaisseur h de la couche, en Pa
$\boldsymbol{\psi}$, ψ	fonction d'onde associée au neutron et son amplitude est un nombre de neutrons par unité de volume
$\boldsymbol{\psi}_d$	fonction d'onde associée à l'onde diffusée par un noyau
$\boldsymbol{\psi}_i$	fonction d'onde associée à l'onde incidente
$\Delta\Omega$	angle solide formé par le détecteur vu depuis l'atome
$\Delta\rho$	différence de densité de longueur de diffusion entre les sphères et l'eau, en $Å^{-2}$ (modèle de sphères pour déterminer le facteur de forme P(Q))
Δt	délai entre générations de craquelures, en s
δV	volume spécifique d'une molécule, en cm^3
ϵ	élongation, *sans dimension*
ϵ_0	perméabilité diélectrique du vide
ϵ_{det}	efficacité du détecteur
ϵ_{eau}	perméabilité diélectrique de l'eau
η	viscosité solide, en $Pa.s$
η_{eau}	viscosité dynamique de l'eau, en $Pa.s$
η_{liq}	viscosité dynamique du liquide, en $Pa.s$
$\frac{d\Sigma}{d\Omega}$	section efficace de diffusion, en cm^{-1}
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	section efficace de diffusion différentielle de l'atome, en cm^2
γ_{liq}	tension de surface air/liquide, en $N.m^{-1}$

γ_{LV} tension superficielle pour l'interface liquide/vapeur, en $N.m^{-1}$

$\hbar$ constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h_{Planck}}{2\pi}$, en $J.s^{-1}$

κ perméabilité du milieu poreux, en m^2

κ_{Bear} perméabilité donnée par la loi de Bear, en m^2

κ_{Ergun} perméabilité donnée par la loi d'Ergun, en m^2

$\kappa_{Kozeny-Carman}$ perméabilité donnée par la loi de Kozeny-Carman, en m^2

λ longueur d'onde, en m

λ_B longueur de Bjerrum, en m

λ_D longueur de Debye, en m

$\mathscr{A}$ constante de Hamaker, $\mathscr{A} \sim 10^{-19} J$

$\mathscr{U}_{el}$ énergie élastique accumulée dans la couche d'épaisseur h_f, en J

$\mathscr{U}_{ext}$ énergie potentielle des forces extérieures, en J

$\mathscr{U}_s$ énergie de séparation utilisée pour créer la fissure de longueur L_{crack}, en J

$\mathscr{U}_{tot}$ énergie totale, en J

erf fonction d'erreur de Gauss

μ_{erf} position moyenne du front, en m

μ_{H_2O} coefficient d'atténuation de l'eau, en m^{-1}

μ_m coefficient d'atténuation du milieu, en m^{-1}

μ_{SiO_2} coefficient d'atténuation de la silice, en m^{-1}

ν coefficient de Poisson du matériau, *sans dimension*

ω pulsation, en $rad.s^{-1}$

ω_d pulsation de l'onde diffusée, en $rad.s^{-1}$

ω_i pulsation de l'onde incidente, en $rad.s^{-1}$

ϕ porosité du milieu poreux, *sans dimension*

$\phi_{pore,eff}$ porosité ouverte : quantité de pores ouverts, *sans dimension*

$\phi_{pore,fermée}$ porosité fermée : quantité de pores fermés, *sans dimension*

$\phi_{pore,tot}$ porosité totale : quantité de pores fermés et ouverts, *sans dimension*

$\phi_{SiO_2,fin}$ fraction volumique en silice à l'état final de séchage déterminée par DNPA, *sans dimension*

$\phi_{SiO_2,i}$ fraction volumique initiale en silice, *sans dimension*

$\phi_{SiO_2,m}$ fraction massique en particules de SiO_2, *sans dimension*

ϕ_{SiO_2} fraction volumique en silice, *sans dimension*

$\phi^*_{SiO_2}$ fraction volumique de silice calculée, $\phi^*_{SiO_2} = \frac{a^3}{6\pi^2} q^{*3}$, *sans dimension*

ψ angle de mouillage à l'intérieur du poreux, en °

ρ_{eau} masse volumique de l'eau, en $kg.m^{-3}$

ρ_i masse volumique de l'espèce i, en $kg.m^{-3}$

ρ_{liq} masse volumique du liquide, en $kg.m^{-3}$

ρ_n densité de longueur de diffusion de l'atome n, en cm^{-1}

ρ_{SiO_2} densité de longueur de diffusion des particules de silice (densité de 2,3), $\rho_{SiO_2} = 3,64.10^{-6}\text{Å}^{-2}$

ρ_{solv} densité de longueur de diffusion du solvant, $\rho_{solv} = -0,56.10^{-6}\text{Å}^{-2}$

σ section efficace de diffusion d'un atome, en Å^2

σ_{erf} largeur du front liquide, en m

σ_{xx} contraintes normales à la direction x induites par séchage de la couche colloïdale, en Pa

σ_Y contrainte seuil de plasticité, en Pa

$\tau_{évap}$ temps caractéristique d'évaporation, en s

$\tau_{viscoélastique}$ temps viscoélastique, en s

θ angle de contact entre l'eau et la silice, en °

θ angle de contact entre le liquide et la paroi du capillaire, en °

θ_A angle de contact entre la goutte et le milieu poreux, en °

θ_B angle de contact entre la goutte et le milieu poreux, en °

θ_c angle critique de réflexion totale, en

$\theta_{géom}$ angle de contact entre la goutte et le milieu poreux (calcul géométrique), en °

θ_i angle d'incidente du faisceau de neutrons, par rapport à la surface de l'échantillon, en °

θ_r angle réfléchi par la surface, en °

θ_t angle réfracté, en °

$\vec{F}_{friction}$ force de friction visqueuse gel colloïdal/substrat

$\vec{k_c}$ vecteur d'onde critique pour la réflexion totale

$\vec{k_i}$ vecteur d'onde du faisceau incident de neutrons

$\vec{k_r}$ vecteur d'onde du faisceau réfléchi de neutrons

$\vec{k}_d$ vecteur d'onde de l'onde diffusée

$\vec{k}_i$ vecteur d'onde de l'onde incidente

$\vec{Q}$ vecteur d'onde de diffusion ou vecteur d'onde de transfert

$\vec{q}$ vecteur de diffusion ou vecteur transfert de quantité de mouvement

$\vec{r}$ position de l'onde associée au neutron

$\vec{T}_{rétraction}$ force de rétraction due au séchage du gel colloïdal

a rayon des particules, en m

A_{diaph} section du faisceau de neutrons, en cm^2

b longueur de diffusion cohérente d'un atome, en Å

b_i longueur de diffusion de l'espèce i, en Å

b_n longueur de diffusion cohérente de l'atome n, en cm

bkg niveau du bruit de fond, en cm^{-1} (modèle de sphères pour déterminer le facteur de forme P(Q))

$c(r)$ fonction de corrélation directe

C_i concentration de l'ion i, en $mol.L^{-1}$

Ca nombre Capillaire

$charge$ charge de surface d'une particule, en unité de charge élémentaire ($e = 1,602.10^{-19}C$)

$Circ$ circularité de la goutte, *sans dimension*

D coefficient de diffusion des particules (loi de Stokes-Einstein), en $m^2.s^{-1}$

d^* distance caractéristique entre particules $d^* = 2\pi/q^*$ (DNPA), en Å

$D_{ech-det}$ distance échantillon-détecteur, en cm

$D_{faisceau}$ diamètre du faisceau incidents de neutrons (imagerie), en m

d_i densité de l'espèce i, nombre d'atomes par unité de volume, en m^{-3}

d_{peau} épaisseur de la peau interfaciale, en m

D_p diffusivité ou coefficient de consolidation, en $m^2.s^{-1}$

DF dark field : bruit de fond

E module d'Young de la couche colloïdale consolidée, en Pa

e épaisseur traversée par le faisceau de neutrons, en cm (DNPA)

E_1 module d'élasticité instantanée (modèle de Zener), en Pa

E_2 module d'élasticité aux temps longs (modèle de Zener), en Pa

e_{CV} épaisseur de la cellule vide

e_{ech} épaisseur de l'échantillon

e_{H_2O} épaisseur d'eau

E_{vdW} énergie d'interaction de van der Waals, en J

F force appliquée par l'indenteur, en N

FV faisceau vide : faisceau incident de neutrons (sans échantillon)

G taux de restitution de l'énergie élastique, en $J.m^{-2}$

$g(r)$ fonction de corrélation de paires

G_c énergie de rupture par unité de surface, en $J.m^{-2}$

h épaisseur finale de la couche colloïdale consolidée, en m

$h(r)$ fonction de corrélation totale, $h(r) = g(r) - 1$

h_{curv} longueur réelle d'un capillaire ondulé, en m

h_{disp} hauteur de la dispersion, en m

h_f épaisseur du film, en m

h_{goutte} hauteur de la goutte, en m

h_m épaisseur du milieu traversé par le faisceau incident, en m

h_{Planck} constante de Planck $h_{Planck} = 6,63.10^{-34} J.s^{-1}$

$I(q)$ intensité diffusée

I_0 intensité du faisceau incident

I_{B_4C} intensité diffusée en présence d'un absorbant

I_{brute} intensité transmise d'une image brute (avant traitement)

I_{coh,H_2O} intensité cohérente de l'eau

I_{coh,SiO_2} intensité cohérente de la silice

I_{CV} intensité diffusée par la cellule vide

I_{diff} intensité du faisceau diffusé

I_{ech} intensité diffusée par l'échantillon

I_{inc,H_2O} intensité incohérente de l'eau

I_{inc,SiO_2} intensité incohérente de la silice

$I_{ionique}$ force ionique, en $mol.L^{-1}$

I_{pic} intensité du pic de diffusion Q_{pic}, en $nombredeneutrons.s^1$

$I_{transmise}$ intensité du faisceau transmis

J flux incident de neutrons, homogène à un nombre de neutrons par unité d'aire et de temps

k nombre d'onde, en m^{-1}

k_B constante de Boltzmann $k_B = 1,23.10^{-23}\ J.K^{-1}$

$l_{\sigma,max}$ longueur sur laquelle les contraintes de séchage sont maximales, en m

$L_{carac,goutte}$ longueur caractéristique de la goutte sessile, en m

$L_{carac,zone}$ longueur caractéristique de la zone imprégnée, en m

L_{carac} longueur caractéristique de la goutte (dans le nombre d'Ohnesorge), en m

L_{crack} longueur de fissure, en m

$L_{ech-det}$ distance échantillon-détecteur (imagerie), en m

L_{poreux} longueur du poreux traversé par le fluide, en m

L_p distance caractéristique entre particules, $L_p = \frac{2\pi}{Q_{pic}}$, en Å

$L_{source-det}$ distance source-détecteur, en m

m masse, en kg

M_i masse molaire de l'espèce i, en $kg.mol^{-1}$

m_{liq} masse du liquide, en kg

n indice de réfraction neutronique, *sans dimension*

n_1 indice de réfraction neutronique du milieu 1, *sans dimension*

n_2 indice de réfraction neutronique du milieu 2, *sans dimension*

n_{air} indice neutronique de l'air, $n_{air} = 1$

N_A nombre d'Avogadro, $N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}$

Nb densité de longueur de diffusion du milieu, en $Å^{-2}$

$Nb(SiO_2)$ densité de longueur de diffusion de la silice, en $Å^{-2}$

$Nb(solvant)$ densité de longueur de diffusion du solvant, en $Å^{-2}$

Oh nombre d'Ohnesorge

$P(Q)$ facteur de forme

$p(z,t)$ pression locale dans un pore liquide, en Pa

p_0 pression initiale correspondant à un matériau soumis à aucune contrainte extérieure, en Pa

P_1 pression en amont du poreux, en Pa

P_2 pression en aval du poreux, en Pa

p_{atm} pression atmosphérique, $p_{atm} \sim 10^5 Pa$

P_{cap} pression capillaire (loi de Laplace), en Pa

$P_{d,c}$ profondeur de pénétration critique correspondant au seuil de plasticité σ_Y, en m

P_d profondeur de pénétration de l'indenteur, en m

Pe nombre de Péclet, *sans dimension*

q^* position du pic de corrélation (DNPA), en $Å^{-1}$

Q_c vecteur de diffusion critique pour avoir une réflexion totale, en $Å^{-1}$

Q_{fluide} débit volumique de fluide à travers la section S du poreux, en $m^3.s^{-1}$

Q_{pic} vecteur de diffusion du pic de structure, en $Å^{-1}$

R rayon de la sphère, en m (modèle de sphères pour déterminer le facteur de forme P(Q))

R réflectivité, *sans dimension*

R_{cap} rayon du capillaire, en m

R_{coup} rayon de la coupelle circulaire, en m

r_{eff} rayon effectif moyen des pores, en m

R_F réflectivité de Fresnel, *sans dimension*

r_{goutte} rayon de la goutte, en m

r_{imb} étalement radial de la zone imprégnée, en m

R_{indent} rayon de l'indenteur sphérique, en m

R_l rayon capillaire, en m

r_{obs} distance d'observation, en m

R_{osc1} distance caractéristique entre particules (1ère oscillation de la courbe $I_{diff,dilué} = f(Q)$), en m

R_{osc2} distance caractéristiques entre particules, 2nde oscillation de la courbe $I_{diff,dilué} = f(Q)$), en m

R_v rayon hydraulique, en m

R_W rayon de Washburn, en m

S surface du poreux traversé par le fluide, en m^2

s surface du détecteur, en cm^2

$S(Q)$ facteur de structure

S_{evap} surface d'évaporation, en m^2

S_{proj} surface de contact indenteur/échantillon, en m^2

$saltconc$ concentration en sel, en M (modèle de Hayter MSA ; pour déterminer le facteur de structure S(Q))

$scale$ fraction volumique en particules (modèle de sphères pour déterminer le facteur de forme P(Q))

$scale - factor$ facteur de normalisation (modèle de Hayter MSA ; pour déterminer le facteur de structure S(Q))

$sldSolv$ densité de longueur de diffusion du solvant, en $Å^{-2}$ (modèle de sphères pour déterminer le facteur de forme P(Q))

$sldSph$ densité de longueur de diffusion de la sphère, en $Å^{-2}$ (modèle de sphères pour déterminer le facteur de forme P(Q))

T température, en K

T transmission

t temps, en s

$t_{absorption}$ temps caractéristique de pénétration de la goutte dans le poreux, en s

t_{adv} temps caractéristique d'advection, en s

T_{ap} transmission d'une image après imbibition

T_{av} transmission d'une image avant imbibition

t_{cap} temps caractéristique d'étalement capillaire de la goutte au-dessus du poreux, en s

t_{diff} temps caractéristique de diffusion, en s

t_D temps caractéristique de séchage pour une épaisseur h de liquide, en s

T_{ech} transmission de l'échantillon

$t_{evap,goutte}$ temps caractéristique d'évaporation de la goutte au-dessus du poreux, en s

$t_{evap,zone}$ temps caractéristique d'évaporation du solvant du poreux, en s

T_g température de transition vitreuse, en °C

$t_{H_20,av}$ épaisseur d'eau avant imbibition, en m

$t_{H_2O,ap}$ épaisseur d'eau après imprégnation, en m

$t_{H_2O,eff}$ épaisseur effective d'eau traversée par le faisceau de neutrons, en m

t_{H_2O} épaisseur d'eau traversée par le faisceau de neutrons (calibration), en m

$T_{imb,final}$ transmission du poreux totalement saturé

T_{sec} transmission après une nuit de séchage

t_{SiO_2} épaisseur effective de silice traversée, en m

t_{tot} épaisseur totale du poreux, m

$t_{visqueux}$ temps caractéristique d'amortissement visqueux de la goutte au-dessus du poreux, en s

t_Y instant d'apparition du seuil de plasticité, en s

$Tort$ tortuosité des canaux constituant le poreux

V volume de l'objet diffusant, en m^3 (modèle de sphères pour déterminer le facteur de forme P(Q))

v vitesse, en $m.s^{-1}$

V_{asc} vitesse d'ascension du liquide dans le capillaire, en $m.s^{-1}$

v_{carac} vitesse caractéristique d'écoulement dans le poreux (dans le nombre Capillaire), en $m.s^{-1}$

v_{Darcy} vitesse du fluide à travers la section S du poreux, en $m.s^{-1}$

v_{evap} vitesse d'évaporation, en m/s

V_E vitesse d'évaporation du solvant, en $m.s^{-1}$

V_{goutte} volume de la goutte au-dessus du milieu poreux, en m^3

V_{pores} volume des pores du milieu poreux, en m^3

V_{wet} volume de la zone imprégnée à l'intérieur du milieu poreux, en m^3

$volfraction$ fraction volumique en particules (modèle de Hayter MSA ; pour déterminer le facteur de structure S(Q))

w ouverture moyenne des craquelures de première génération, en m

$x(t)$ ouverture de la craquelure en fonction du temps, en m

z position du front liquide dans le capillaire, en m

z position du front liquide, en m

z profondeur dans la couche poreuse, en m

z_{eq} position d'équilibre du front liquide dans un capillaire (régime visqueux et gravitationnel), en m

z_{front} position du front liquide dans un milieu poreux (régime visqueux de Lucas-Washburn), en m

z_{imb} profondeur de pénétration de la goutte, en m

z_i valence de l'ion i, *sans dimension*

$\vec{F}_{cap}$ force capillaire

$\vec{F}_{visq}$ force de friction visqueuse du liquide sur les parois d'un capillaire

$\vec{P}_{liq}$ poids du liquide

GQ configuration Grands vecteurs de diffusion

MQ configuration Moyens vecteurs de diffusion

PQ configuration Petits vecteurs de diffusion

TPQ configuration Très Petits vecteurs de diffusion

Introduction générale

"Il n'y a de certain au sujet de l'art sinon que c'est un mot [...]. L'art en soi, c'est la partie éternellement muette dont on peut parler éternellement."

Willem de Kooning (1904-1997)

Devant une peinture d'art, il peut nous arriver de ressentir différentes émotions selon ce que nous comprenons de l'interprétation de l'artiste. Souvent, la contemplation prend le dessus. Et pourtant, au delà de la beauté et de l'intérêt du sujet, nous n'aurons pas fini d'être émerveillés par les évolutions dans la vie d'un tableau : de la mise en oeuvre de l'artiste jusqu'à l'instant présent, le temps s'écoule et laisse ses traces.

Ainsi, lorsqu'un tableau perd de son éclat originel et de sa lisibilité, les conservateurs et restaurateurs commencent leur travail méticuleux. Ils dressent un constat de l'état actuel de l'oeuvre afin d'identifier les matériaux utilisés par l'artiste, les altérations subies par l'oeuvre ainsi que leurs étendues, puis ils proposent des méthodes de conservation et de restauration. La conservation préventive veille à créer et à maintenir un environnement adéquat pour des oeuvres exposées, stockées ou en transit, par une action indirecte. Ceci permet de retarder les détériorations et de prévenir les risques futurs d'altérations. A contrario, la conservation curative et la restauration se traduisent par des interventions directes sur les oeuvres. La conservation curative vise à retarder l'altération alors que la restauration traite l'altération pour faciliter la lisibilité des objets d'art endommagés. Cette dernière privilégie la stabilité et la réversibilité des traitements - qui doivent être identifiables, ainsi que la compatibilité des matériaux utilisés avec ceux de l'oeuvre. Toutes ces opérations contribuent à la préservation de l'oeuvre, assurant ainsi son intégrité tant esthétique que physique.

De nombreuses méthodes spécifiques aux altérations sont utilisées par les conservateurs- restaurateurs [1], [2], [3]. Le nettoyage de surfaces peintes peut se faire par des méthodes aqueuses, qui constituent une alternative à l'utilisation de solvants organiques [4], [5], souvent nocifs pour l'oeuvre. Bien que récemment, des gels visqueux soient employés afin de limiter l'impact de solvants liquides sur les oeuvres [6], [7], les méthodes utilisant des solvants pour le nettoyage de surface des tableaux sont encore très employées. La pénétration des solvants, lors de ces étapes de nettoyage, peut altérer les couches sous-jacentes. Les impacts à court et à long terme restent encore à être explorés. Les travaux de Ormsby *et al.* (2013), et de Sutherland

(2013) ont mis en évidence l'impact néfaste des solvants [8], [9], entraînant des gonflements [10] ou une fragilisation de la couche picturale (micro-fissures) [11].

La couche picturale fait partie de la stratigraphie d'une peinture. En effet, une peinture est un système multi-couches composé d'un support (panneau de bois, toile ou papier sont les plus classiques), d'une ou de plusieurs couches de préparation et de l'ensemble des couches colorées appelé *couche picturale* et souvent d'une ou de plusieurs couches de vernis (figure 2). La variété de sa composition physico-chimique (pigments, liants* et additifs) dépend bien évidemment des matériaux choisis par l'artiste. Ce système complexe, au cours du temps est le siège d'un grand nombre de mécanismes physiques ou physico-chimiques. Notamment, les processus de consolidation par séchage, puis les phénomènes de fracturation ou encore les mécanismes d'imprégnation, qui surviennent lors d'opérations de restauration, vont constituer le sujet de cette thèse. La composition conditionne les propriétés mécaniques de la couche et en conséquence sa réponse à des contraintes internes ou externes. Citons par exemple les variations de température et d'humidité, des chocs mécaniques que l'oeuvre pourrait subir lors de son transport [12] ou le vieillissement physico-chimique (oxydation, perte d'adhésion ou perte de cohésion).

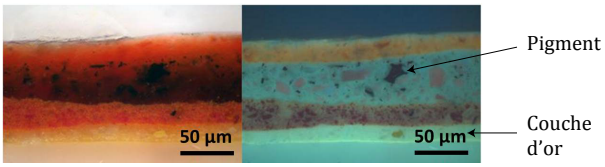


FIGURE 2 – Clichés au microscope montrant la stratigraphie d'une peinture espagnole représentant Saint Pierre, datant du 15ème siècle, d'un artiste inconnu, huile sur bois, 147.9 x 54.3 cm, © Museum of Fine Art, Houston. A gauche : sous lumière blanche, à droite : sous lumière ultra-violet. Une fine couche d'or est en-dessous des autres couches colorées. Le support en bois n'est pas visible. Les pigments sont de taille et forme variées.

Cette thèse est née d'un projet scientifique collaboratif, incluant des techniques qui peuvent sonder plusieurs échelles (nanoscopique, microscopique et macroscopique), ce qui permet de relier les propriétés mécaniques macroscopiques à la structure de la matière. Toutefois, la matière picturale étant complexe, pour palier à cette complexité, nous allons modéliser les couches picturales par une couche de dispersion aqueuse de nanoparticules solides. D'un point de vue physico-chimique, peintures et dispersions de particules colloïdales (dont la taille s'étale du nanomètre au micromètre) diffèrent, cependant, lors du séchage, ces systèmes présentent des figures de fractures similaires aux principales figures de craquelures que nous trouvons sur des peintures de chevalet [13], [14], [15], [16]. Quelques-unes sont présentées sur la figure 3.

Ces différents réseaux de craquelures dépendent de nombreux paramètres tels que l'épaisseur et les propriétés mécaniques de la couche colloïdale, du

∗. Le liant a pour but de lier les pigments, il peut être à base d'huile (peinture à l'huile), d'oeuf (peinture à l'oeuf) ou d'eau (gouache, aquarelle, ...).

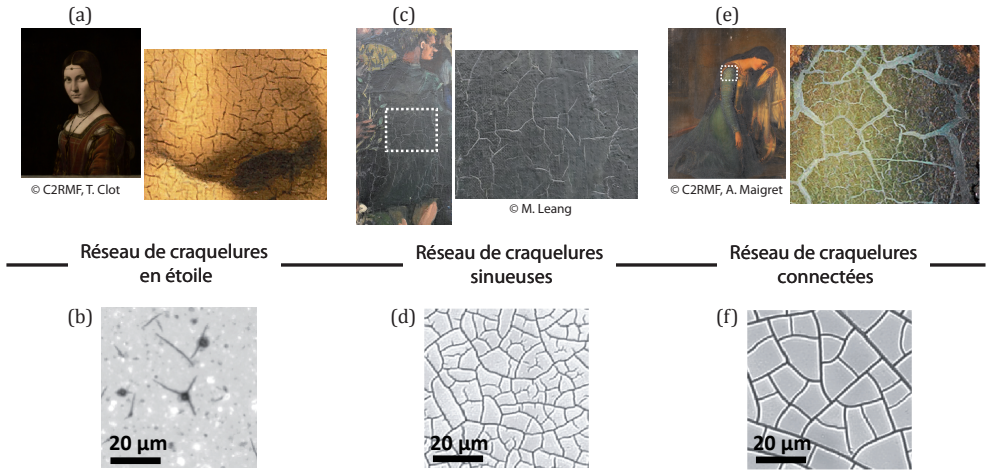


FIGURE 3 – Trois types de réseaux de craquelures dues au séchage, sont présentées dans les peintures montrant : (a) Craquelures en germes visibles sur *La Belle Ferronnière*, 1495-1497, Léonard de Vinci (1452-1519), Louvre, Paris. © C2RMF/ T. Clot ; (c) Craquelures formant un réseau partiellement connecté sur *L'Arrivée des Antiques à Fontainebleau*, 1935-1936, Francis Gruber (1912-1948), Musée d'Art Moderne de la ville de Paris, Paris © M. Leang ; (e) Réseau de crauqleures plus ou moins ouvertes*Jeanne d'Arc en prison*, 1824, Louis Crignier (1790-1831), Musée de Picardie, Amiens © A. Maigret. Les figures modèles équivalentes obtenues par séchage de dispersions colloïdales sont visibles en (b), (d) et (f).

substrat via des forces de friction s'opposant à la rétraction de la couche, et des conditions de séchage. Ils témoignent des contraintes internes qui se sont développées dans la peinture pendant le séchage ou lors de son vieillissement naturel. La morphologie de craquelures en étoile observable sur les figures 3(a) et (b) suggère que la couche est hétérogène et "molle" puisqu'elle relaxe les contraintes et rend difficile la propagation des fissures. L'hétérogénéité facilite la germination de fissures par une densité imporante de défauts dans la couche. Pour une couche hétérogène plus dure, la relaxation des contraintes de séchage conduit à la formation de réseaux de craquelures sinueuses qui se rejoignent en partie (figures 3(c) et (d)). Enfin, pour une couche homogène plus rigide, un réseau isotrope de craquelures connectées entre elles, est visible (figures 3(e) et (f)).

Ainsi, les réseaux de craquelures, par leur grande diversité, reflètent les propriétés mécaniques de la matière. Différentes études ont été menées pour relier les morphologies de craquelures aux propriétés structurales de la matière. L'épaisseur d'une couche est l'un des paramètres qui modifiera les morphologies de craquelures [15] mais d'autres paramètres [17] interviennent aussi tels que :

1. la **taille des particules** constituant la couche (i.e. pigments) : leurs petites tailles sont responsables de fortes pressions capillaires au cours du séchage de la peinture,

2. la **polydispersité des particules** peut conduire à une compaction plus dense des particules,
3. la **forme** des particules (caractères isotrope ou non [18]) et leur **rugosité**,
4. l'**interaction entre les particules**, gouvernant entre autre la cohésion du matériau,
5. l'**écoulement plus ou moins rapide du solvant dans la structure poreuse** [19],
6. la **cinétique de séchage**,
7. enfin, **le support**.

Ces différents paramètres gèrent la résistance de la structure à une contrainte extérieure. La réponse du matériau peut être une réorganisation des pigments à l'échelle locale ou la formation d'instabilités mécaniques (fissures ou plis) à l'échelle macroscopique. Ces paramètres influencent donc les propriétés mécaniques du matériau qui cumule des propriétés élasto-plastiques ou visco-plastiques.

Le réseau de craquelures est le premier signe le plus apparent du vieillissement d'une oeuvre. Présents dans la plupart des peintures anciennes, les réseaux de craquelures comportent une diversité de morphologie considérable. Il existe différentes manières de percevoir une oeuvre à travers son réseau de craquelures. D'une part, les craquelures peuvent être indésirables : perçues comme des traces plus ou moins contrastées qui se superposent à l'image, elle affectent l'effet de profondeur de celle-ci. Elle perturbent notre appréciation de l'image et cependant, elles donnent une certaine valeur de l'ancienneté de l'oeuvre. D'autre part, les craquelures peuvent être agréables par le tracé de lignes plus ou moins larges, et plus ou moins courtes. Derrière cette notion d'esthétisme, il y a sans doute l'association des craquelures comme signe du temps qui a passé sur l'oeuvre. En même temps, cette valeur d'ancienneté peut augmenter la valeur marchande de l'oeuvre tant qu'elles ne sont pas trop nombreuses en jouant sur la notion d'authenticité ressentie. Cette notion d'esthétisme sera prise en compte lors de la restautation d'une oeuvre. A quel degré une oeuvre devra-elle être restaurée ? Le réseau de craquelures doit-il être laissé tel quel, être estompé ou bien être totalement supprimé ? Indissociables de l'oeuvre, les craquelures, par leur absence peuvent faire défaut [20]. Ce vaste débat est souvent attaché à une oeuvre spécifique car le réseau de craquelures traduit l'histoire de l'oeuvre. En effet, les craquelures ne sont pas anodines et ne se forment pas au hasard. Leur analyse scientifique permet de dévoiler de nombreux secrets de l'oeuvre.

Après les réseaux de craquelures, nous nous sommes intéressés à l'impact de certains procédés de restauration. Inspirés par la similarité du comportement mécanique des deux systèmes - peintures et dispersions colloïdales - au cours du séchage [16], nous étudions l'imprégnation d'une couche de dispersion colloïdale consolidée pour simuler le dépôt d'un solvant sur une couche de vernis. En contrôlant le séchage de ces dispersions, nous obtenons des milieux poreux avec différentes propriétés mécaniques et structurales. Dans l'esprit de la restauration des peintures d'art, nous caractérisons ici la structure de ces

milieux poreux de façon détaillée afin de les corréler aux propriétés mécaniques avant et après imprégnation de solvant. Ceci permettra de quantifier l'impact de l'imprégnation d'un solvant dans une couche picturale.

Problématique, objectifs et originalité du sujet

Au fil des chapitres, nous répondrons aux questions suivantes :

- **Que se passe-t-il lors du séchage d'une dispersion colloïdale d'un point de vue structural ? et d'un point de vue de ses propriétés mécaniques ?**
- **Que révèle l'étude des craquelures prématurées dites craquelures de séchage sur les propriétés mécaniques des peintures et des dispersions colloïdales ?**
- **Quels mécanismes régissent l'imprégnation d'un solvant dans un milieu poreux ? Quelles sont les conséquences sur les propriétés mécaniques et structurales ?**
- **Comment la structure du gel poreux influence-t-elle les propriétés mécaniques avant et après imprégnation de solvant ?**

Le premier objectif de cette thèse est l'étude du séchage de ces dispersions colloïdales car elle permet de mieux comprendre leur évolution structurale et mécanique. En effet, lorsque la dispersion sèche, elle passe d'un état liquide à un état de gel visqueux, puis à un solide poreux. Les propriétés mécaniques évoluent au cours de la consolidation : la rétraction du film est limitée par la présence du substrat, ce qui entraîne le développement de contraintes importantes. Lorsqu'elles dépassent le seuil de résistance à la rupture du film, des craquelures apparaissent. Nous avons cherché à relier la largeur des premières craquelures apparaissant pendant le séchage à l'épaisseur du film colloïdal, et nous les avons comparé avec les résultats sur une peinture.

Le second objectif consiste à étudier les phénomènes physiques impliqués lorsqu'un solvant pénètre dans un milieu poreux préalablement consolidé. Plus précisément, il s'agit de déterminer les propriétés mécaniques (échelle macroscopique) et de les relier aux propriétés structurales (échelle microscopique voire nanoscopique) de ces systèmes avant et après imprégnation du solvant. La réponse mécanique du milieu poreux suite à l'imprégnation, dépend de la structure et de la quantité d'eau imprégnée. De plus, par des méthodes d'optique classique, nous visualisons précisément la zone imprégnée à l'intérieur du poreux, ce qui permet de suivre son évolution et d'en déduire des temps caractéristiques d'imprégnation, et de rétention du solvant. Les solvants choisis sont utilisés en conservation-restauration et nous nous intéressons à l'effet de la taille des particules de silice (4 tailles de particules, variant de 4nm à 40nm).

Plan du manuscrit

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres.

Le **chapitre 1** présentera le contexte et les notions théoriques nécessaires à la compréhension de ce manuscrit. Il débute par un prologue concernant la composition d'une peinture, et les altérations pouvant l'affecter. Nous détaillerons en particulier les techniques de décrassage et d'allègement de vernis des peintures à l'aide de méthodes aqueuses, encore majoritairement utilisées. Nous justifierons également notre choix d'utiliser des dispersions aqueuses de nanoparticules de silice comme systèmes modèles aux peintures. Et nous présenterons la physico-chimie de ces systèmes ainsi que les mécanismes impliqués lors du séchage, conduisant à la formation de gels colloïdaux poreux solides. Les lois physiques d'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux, ainsi que les généralités sur les propriétés mécaniques de ces systèmes seront ensuite présentées.

Les dispersions colloïdales seront caractérisées au cours de la consolidation dans le **chapitre 2** avec des techniques neutroniques. Nous aborderons l'organisation structurale d'une dispersion colloïdale au cours du séchage, au voisinage de l'interface dispersion/air par réflectivité de neutrons. Cette région est intéressante car c'est ici que les contraintes vont devenir maximales et initier des craquelures. En complément, l'évolution structurale des dispersions en volume est suivie par diffusion de neutrons aux petits angles. Nous discuterons des distances interparticules au cours de la consolidation, de l'influence d'une évaporation freinée et la réversibilité de l'organisation des particules, enfin de la transition sol-gel.

Le **chapitre 3** s'intéressera aux craquelures de séchage dans les dispersions colloïdales et dans la peinture de Louis Crignier. Au cours de la consolidation, la dispersion colloïdale transite d'un état liquide "sol" vers un "gel" et des craquelures apparaissent, témoignant des contraintes développées dans le matériau pendant le séchage. Nous caractérisons alors les propriétés mécaniques des systèmes modèles et de la peinture par l'étude de l'ouverture des premières craquelures. Ces craquelures de séchage dîtes de première génération sont reconnaissables par leur longueur et leur largeur. Un modèle assez simple a été développé, décrivant un comportement élastique du film colloïdal et prenant en compte un équilibre des contraintes de séchage et des contraintes de friction entre le film colloïdal et le substrat. Une relation linéaire est alors déduite entre l'ouverture de la craquelure, l'épaisseur du film, et un paramètre clé (basé sur la contrainte seuil du matériau et son module élastique) déterminant les propriétés du réseau final de craquelures. Les résultats expérimentaux concordent avec ce modèle, montrant que peinture et dispersions présentent des propriétés mécaniques similaires.

A la fin du séchage, un gel colloïdal poreux est obtenu et sera caractérisé dans le **chapitre 4**. Pour ce faire, il est mis au contact d'un bain d'eau, et la dynamique d'imprégnation pour l'ascension d'eau dans ce poreux est visualisée par imagerie de neutrons. Cette technique permettra de quantifier

les pores (fermés, ouverts, et la totalité) et la perméabilité du poreux. Nous discuterons de l'effet de la taille des particules sur les caractéristiques du gel poreux consolidé. Enfin, l'observation de l'élargissement du front liquide conduira à une discussion sur la structure des pores au sein du poreux.

Afin de se rapprocher davantage de la configuration de la restauration (i.e. lors du nettoyage au coton-tige d'une peinture) le **chapitre 5** abordera la dynamique d'imprégnation d'une goutte sessile* de solvant (glycérol, eau, acétate d'éthyle) au contact avec le gel colloïdal poreux. Nous proposons des grandeurs caractéristiques pour l'évolution temporelle de la goutte et celle de la zone imprégnée au cours du temps. De plus, l'impact du solvant sur les propriétés mécaniques macroscopiques est quantifiable par des mesures de déformations microscopiques (technique de micro-indentation).

Enfin, un bilan des résultats sera établi dans la conclusion générale et des nouvelles perspectives seront évoquées.

∗. Goutte sessile : goutte posée sur un substrat. Ce terme est usité pour différencier l'autre méthode de mesure de tension superficielle d'un liquide : la méthode de la goutte pendante.

Chapitre 1

Peintures d'art, techniques de restauration et systèmes modèles

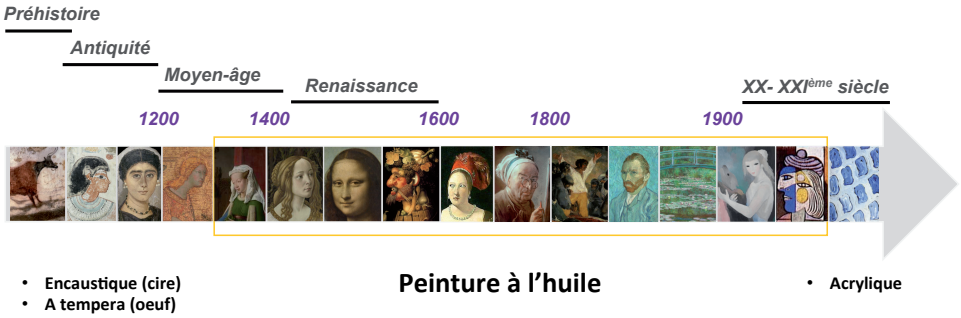
Sommaire

1.1 Complexité d'une peinture de chevalet 40
1.1.1 Composition d'une peinture de chevalet et évolution des techniques 40
1.1.2 Support, encollage et préparation 41
1.1.3 Éléments constituants de la couche picturale : pigments, colorants, liants et diluants 43
1.1.4 Vernis 45
1.1.5 Techniques d'analyses en sciences du patrimoine . . 46
1.2 Altérations d'une peinture de chevalet 49
1.2.1 Le réseau de craquelures 51
1.2.2 Les craquelures de séchage, dites prématurées 51
1.2.3 Les craquelures d'âge 52
1.3 Techniques de restauration des oeuvres d'art 52
1.3.1 Techniques sèches et aqueuses 53
1.3.2 Impact des procédés de restauration 53
1.4 Vers des systèmes modèles pour comprendre les altérations dans les peintures 54
1.4.1 Les systèmes modèles 54
1.4.2 Les mécanismes physiques à l'oeuvre lors du séchage 58
1.4.3 Le matériau consolidé : un milieu poreux 61
1.4.4 Rhéologie et mécanique des gels poreux 67

1.1 Complexité d'une peinture de chevalet

1.1.1 Composition d'une peinture de chevalet et évolution des techniques

Une peinture d'art est un système complexe. De par sa géométrie, c'est un milieu stratifié (dépôt de matière sur la matière), composé de couches superposées et reposant sur un support recouvert d'une couche de préparation. Chaque couche présente des propriétés mécaniques spécifiques qui évolueront avec le temps. De par sa composition, c'est une mixture de liant, de pigments et de medium * permettant de jouer sur la viscosité de la peinture afin d'obtenir un meilleur étalement sur la sous-couche. Aujourd'hui, une peinture en tube contient plus de 30 constituants différents additionnées au cours du temps.



Technique	Liant	Autres constituants
Détrempe	Eau + colle	Pigments/colorants, additifs...
Encaustique	Cire	Pigments/colorants, additifs...
A tempera	Eau + oeuf (jaune, blanc)	Pigments/colorants, additifs...
Peinture à l'huile	Huile (lin, noix, carthame)	Pigments/colorants, additifs, diluants, charges...
Aquarelle/Gouache	Eau + gomme arabique	Pigments/colorants, additifs...
Peinture acrylique	Eau + résine acrylique	Pigments/colorants, additifs...

FIGURE 1.1 – Evolution des techniques de peinture au fil des siècles, variant selon le liant utilisé, basé sur [21].

Depuis la préhistoire, les techniques de peinture (figure 1.1) ont évolué, et se sont enrichies : les peintures à l'encaustique à base de cire ou les peintures *a tempera* à base d'oeuf étaient très utilisées dans l'Antiquité. Puis, la peinture à l'huile apparaît dès le 12ème siècle [22], [23]. Au cours du 19ème siècle, des gels composés de pigments, d'huiles, de résines et de plomb (sous forme d'acétate de plomb) font leur apparition. Ces mélanges, appelés "gumtion", sèchent rapidement (en quelques jours) comparés aux techniques traditionnelles (plusieurs mois ou années de séchage), et permettent un effet de texture et de volume inégalés [24]. Enfin, la peinture acrylique et la peinture vinylique (mélanges de pigments, d'eau et de résines acryliques/vinyliques) voient le jour au cours du 20ème siècle avec le pop art [21], [25].

∗. Liant, pigment, medium : ces termes seront définis lorsque nous évoquerons la composition d'une peinture.

Quelle que soit la période, un tableau est généralement constitué d'un support, d'un encollage, d'une préparation, d'une couche picturale et d'un vernis (figure 1.2). Le terme de *couche picturale* regroupe généralement les couches colorées de peintures. Tous ces termes sont précisés dans les paragraphes suivants.

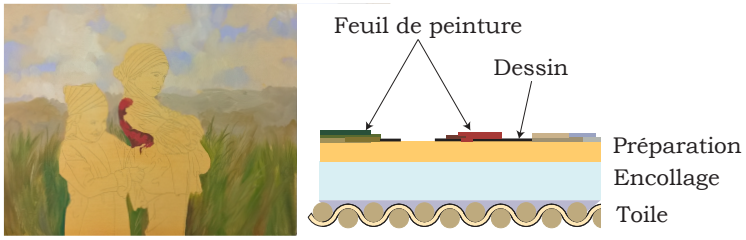


FIGURE 1.2 – Huile sur toile (30x40 cm). La préparation est faite avec de l'orange de cadmium, dilué à l'essence de pétrole (diluant). Le dessin préparatoire de deux petites filles a été reporté sur la toile avec du papier carbone. © F. Cateux.

1.1.2 Support, encollage et préparation

Le support est l'élément du tableau qui va recevoir la couche picturale. Il peut être très varié : ce peut être une paroi pour les peintures murales (fresques de l'Antiquité), un panneau de bois (peuplier, bouleau, chêne), une toile de fibres naturelles (lin, coton, chanvre), un carton entoilé ou bien du papier comme pour certaines peintures japonaises (citons les estampes d'Hokusai). Nous présentons le support bois et le support toile, qui sont les plus classiques : la planche de bois a pris son essor au Moyen-Age et a été supplantée à la Renaissance et vers les 16-17ème siècles par les toiles, plus légères donc permettant des tableaux plus grands, et moins sensibles aux variations d'hygrométrie.

Support bois Le bois est un matériau anisotrope à cause des fibres qui le composent, il se déforme beaucoup suivant les variations de température et d'humidité. Ces déformations vont induire des contraintes dans la couche picturale et de potentielles dégradations. Des travaux expérimentaux ont été effectués afin de mieux comprendre le comportement mécanique du bois, en fonction de sa structure et de sa réponse face à des variations de température et de taux d'humidité relative [26], [27].

Support toile La toile est très utilisée depuis le 17ème siècle, c'est un tissu constitué de fils entrelacés, appelés chaîne * et trame.

Comme le support bois, la toile n'est pas isotrope et se déforme. La tension de la toile varie en fonction des variations de température et d'humidité : Berger et Russel (1986) ont conclu que des variations brusques même faibles

*. Chaîne : "ensemble des fils parallèles fixés sur le métier à tisser et sur lesquels on entrelace les fils de trame. Ils sont disposés dans le sens de la longueur du tissu et en constituent la hauteur" [3].

sont responsables de contraintes dans la toile [28], Young et Hibberd (1999) ont montré que la rigidité de la trame était supérieure à celle de la chaîne et que l'ondulation et la forme des fils influençaient les propriétés mécaniques [29]. Enfin, lors de l'emballage d'une oeuvre en vue d'un transfert vers un autre lieu d'exposition, elle est sujette à des vibrations [30], [31], [12].

Enfin, notons que pour des tableaux très grand format, des coutures permettent de lier deux supports textiles pour former un ensemble uni. Sur le tableau de la Nativité de Jacopo Tintoretto, peintre italien du 16ème siècle, elles sont visibles par radiographie aux rayons X (flèches noires, haut de la figure 1.3). La disposition et la nature des coutures ont une influence sur le comportement mécanique des toiles.

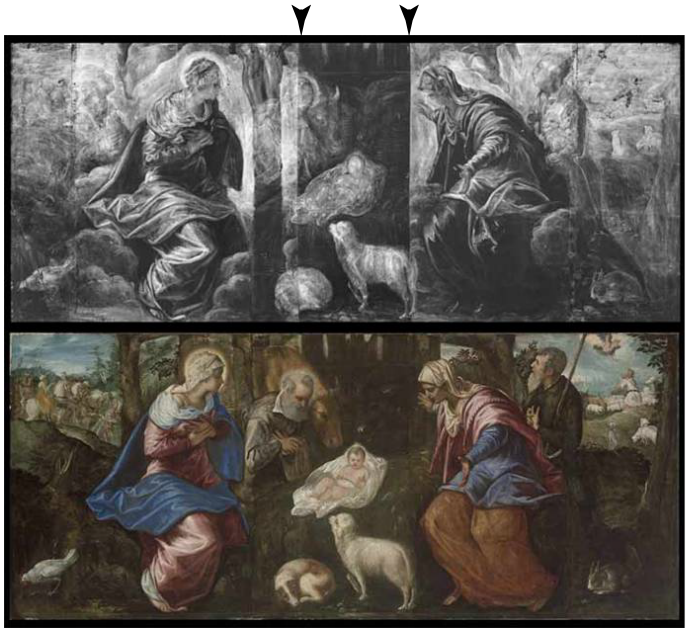


FIGURE 1.3 – La Nativité, fin 1550, reprise 1570-1580, Jacopo Tintoretto (1518-1594), huile sur toile, 155.6 x 358.1 cm, Museum of Fine Arts, Boston, don de Quincy A. Shaw en 1946, © Museum of Fine Arts, Boston. Dessus : sous rayons X. Dessous : sous lumière visible. Les flèches noires indiquent des coutures verticales.

Tous ces paramètres liés au support (déformations, anisotropies) vont générer de nouvelles contraintes dans la couche picturale et mener à la formation de craquelures.

Le support étant choisi, l'artiste le prépare en appliquant des couches **d'encollage** et de **préparation** permettant de le protéger et de favoriser une bonne adhérence entre la couche picturale et ce dernier.

1.1.3 Éléments constituants de la couche picturale : pigments, colorants, liants et diluants

La couche picturale est l'ensemble des couches ou feuils de peintures situées au-dessus de la couche de préparation et en-dessous de la couche de vernis. Son épaisseur typique varie de 50 à 100 microns. Chaque feuil contient des éléments non volatils notamment des pigments mélangés à un liant ; ou des charges* mélangées à un liant et aux pigments ou colorants.

Un pigment est une substance colorée d'origine minérale, végétale, organique ou métallique, généralement insoluble, qui colore la surface sur laquelle on l'applique sans pénétrer dedans (au contraire des teintures). Les pigments ont peu évolué au cours des siècles puisqu'ils provenaient de trouvailles et de tests (ex : blanc de plomb), ils sont terreux depuis plus de 15000 ans (ex : la grotte de Lascaux). La taille des pigments dépend beaucoup de la matière utilisée (plus ou moins friable) et du degré de broyage. La taille typique des pigments est comprise entre 1 et 10 μm ; et leur rugosité varie de 10 à 100 nm [32].

Un exemple de pigment, l'azurite $2CuCO_3Cu(OH)_2$. Le minerai d'azurite avant purification est montré sur la figure 1.4 a : c'est la matière telle qu'on la trouve dans la nature. Plus l'azurite est broyée finement, plus il pâlit et devient brunâtre (figure 1.4 b), d'où la nécessité de trouver un bon compromis : laisser le grain suffisamment épais pour obtenir un bleu vif, et en contrepartie, avoir un risque de couches non homogènes dues à la difficulté d'un liant à lier de gros grains.



(a) (b)

FIGURE 1.4 – a) Minerai d'azurite (bleu) et de malachite (vert), Galerie de Minéralogie et de Géologie, © Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris. b) De gauche à droite, l'azurite est broyée de plus en plus finement et perd son éclat.

La nature des pigments fait qu'ils ne réagissent pas pareillement à la lumière [33] ou au vieillissement. Selon les pigments utilisés, les propriétés mécaniques des couches picturales peuvent varier dans une grande gamme d'élasticité. De plus, au cours du temps, ils n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques [34]. La nature des pigments joue également sur la cohésion d'un feuil de peinture.

∗. Il s'agit de matériaux inertes ajoutés aux pigments pour augmenter la masse et la quantité, faisant ainsi diminuer le coût de la peinture.

Un colorant est une substance colorée (souvent organique, issue de plante parfois d'origine animale), qui peut se fixer à une matière (charges telles que le carbonate de calcium) pour la teindre.

Nous pouvons classifier les colorants et les pigments sur la figure 1.5.

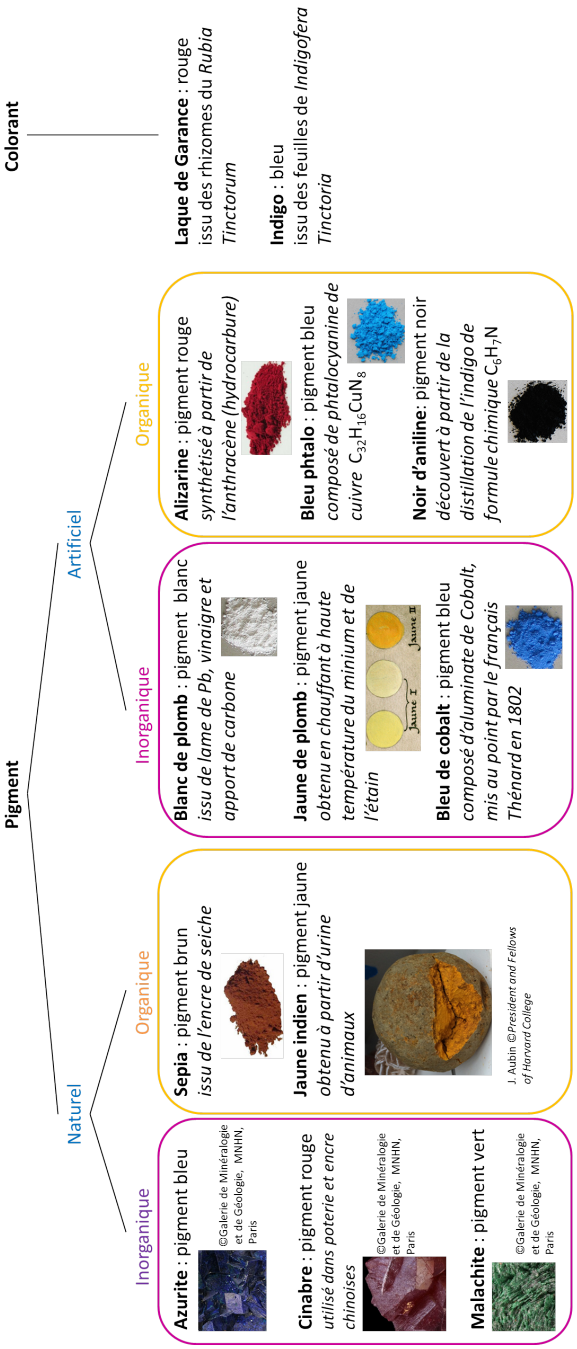


FIGURE 1.5 – Classification des pigments et colorants, selon leur origine naturelle ou artificielle, et qu'ils soient organiques ou non.

Le liant est un liquide filmogène, faisant fonction, pour les pigments véhiculés, d'agglutinant, de diluant et d'adhésif au support impliqué. Il est constitué d'un élément volatil et d'un élément non volatil. Le liant peut, selon sa teneur originelle, présenter différents états constitutifs qui conditionnent l'effet optique provoqué : fluidité, viscosité en rapport le plus souvent, avec sa capacité de siccativité, d'adhésion et de pénétration.

Il y a des liants :

— aqueux constitués de colles (animales/végétales), de gommes extraites d'arbres, très solubles dans l'eau.
— oléagineux : huile de lin, huile de noix, etc...
— en émulsion : il s'agit de mélange de "gras" dans du "maigre" ou l'inverse. Cela peut être du jaune d'oeuf, de la cire, des résines naturelles (térébenthine provenant du pin, soluble dans de l'essence) ou synthétiques.

Les liants ont subi de nombreuses évolutions au cours du temps (voir figure 1.1). Au Moyen-Age, les pigments étaient mélangés dans un liant (cire ou miel), à base d'eau, c'était la technique dite *a tempera*, qui donnait des peintures très claires (stabilisation avec le jaune de l'oeuf). Dès que le séchage de l'huile a été mieux contrôlé (propriétés siccatives avec l'oxygène de l'air), l'huile, notamment l'huile de lin a été utilisée pour mélanger les pigments à la Renaissance. Les couches picturales ont alors gagné en souplesse à partir de ce moment. Dans sa thèse, Guillaume Dupuis (2004) a quantifié l'effet du liant sur le rendu optique d'une couche picturale, tout en caractérisant des mélanges de pigments par spectrophotométrie [35].

Le diluant est un liquide ayant généralement le pouvoir de réduire la viscosité des éléments (pigments et liants) participant à l'élaboration de la couche picturale en apportant plus de finesse et de légèreté dans son étalement. Volatil, il ne laisse, par évaporation, "pratiquement" aucun résidus de sa propre substance. Parfois, dans le cas des liants complexes comportant plusieurs composés, on parle de médium*.

1.1.4 Vernis

Enfin, à la surface, le vernis qui est également un liant, est déposé en une ou plusieurs couches. Il a une fonction esthétique de par sa brillance ou de sa matité. Etant transparent, incolore, d'une stabilité différente selon son origine, il permet la formation d'une pellicule protectrice superficielle [36] envers l'environnement extérieur, notamment des rayons UV et des variations de température et d'humidité. Les travaux de thèse de Mathieu Thoury (2006) montrent l'intérêt porté sur l'identification des vernis par des techniques non invasives [37]. Le vernis peut être absent dans des peintures plus modernes.

∗. Historiquement, le terme médium était utilisé pour indiquer une étape dans un procédé et non une matière. Le médium était le liant rajouté à la peinture sur la palette du peintre.

1.1.5 Techniques d'analyses en sciences du patrimoine

L'épaisseur des couches et leur composition physico-chimique peuvent être déterminées par des méthodes invasives, destructives (i.e. détériorant l'échantillon) ou non et qui nécessitent un microprélèvement de matière sur la peinture ou d'une écaille tombée du tableau. Les méthodes non invasives sont privilégiées lorsque cela est possible. La table 1.1 regroupe une liste non exhaustive des méthodes utilisées dans les sciences du patrimoine et quelques illustrations sont présentées sur la figure 1.6. Elles sont résumées dans [35], [38], [39], [40], [41], [25], [42].

Nous proposons à travers les travaux du groupe et certains résultats présentés dans cette thèse, une méthode originale, non invasive, qui permet de déterminer par exemple des épaisseurs de couches ou les propriétés mécaniques de certaines couches en étudiant les morphologies de craquelures sur les tableaux.

TABLE 1.1 – Analyses des peintures par des techniques non invasives (†) et invasives destructives (*). λ : longueur d'onde.

Technique	**Principe**	**Informations**
Loupe binoculaire†	Eclairage en transmission/réflexion	Type de support, préparation, couches de vernis
Photographie sous lumière rasante†	Eclairage rasant	Relief, aspérités de surface
Photographie sous lumière traversante†	Eclairage par l'arrière du tableau	Lacunes, percement de la toile
Photographie sous lumière UV ($\lambda \sim$ 100-320 nm)†	Excitation de molécules qui fluorescent	Famille organique de vernis, identification de certains pigments
Spectroscopie IR ($\lambda \sim$ 800-1000 nm)†	Vibrations de molécules excitées par rayonnement IR	Présence de repeints, de dessins sous-jacents, d'inscriptions dissimulées, reconnaissance de pigments (composition organique ou minérale)
Réflectographie IR†	Rayonnement réfléchi d'un rayonnement incident (proche IR)	
Radiographie (rayons X)†	Transmission d'un rayonnement incident à travers l'objet	Répartition des matériaux métalliques
Spectrométrie de fluorescence X (XRF)†	Interaction faisceau de rayons X avec électrons des atomes	Composition élémentaire de surface pour métaux, matériaux organiques, verres, pigments
Diffraction de rayon X (XRD)†	Diffusion cohérente et élastique entre rayons X et cortège électronique des atomes	Identification et distribution structurale des pigments en volume
Spectroscopie Raman†	Diffusion Raman inélastique	Identification de pigments, ou de minéraux
Résonance Magnétique Nucléaire†	Absorption et relaxation spin de certains noyaux	Composition chimique et propriétés mécaniques
Test microchimique*	Réaction chimique	Composition chimique
Chromatographie en couche mince (CCM)*	Séparation de composés d'un mélange d'une phase mobile à travers une phase stationnaire	Identification des liants aqueux (gomme, colle, caséine)
Chromatographie en phase gazeuse + spectrométrie de masse (GC-MS)*	Même principe qu'en CCM : séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge	Identification de pigments organiques et d'acides gras
Datation au carbone 14*	Teneur de C14	Age de l'oeuvre
Dendrochronologie*	Analyse des cercles concentriques du bois	Détermination de l'âge du bois



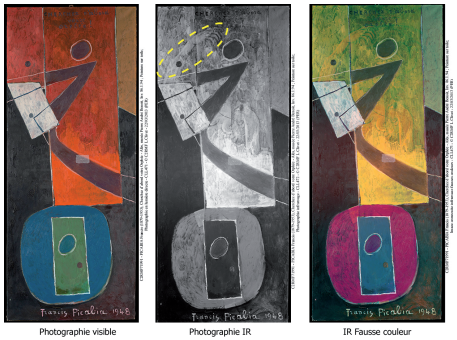
(a) Réseau de craquelures visible sous lumière rasante.



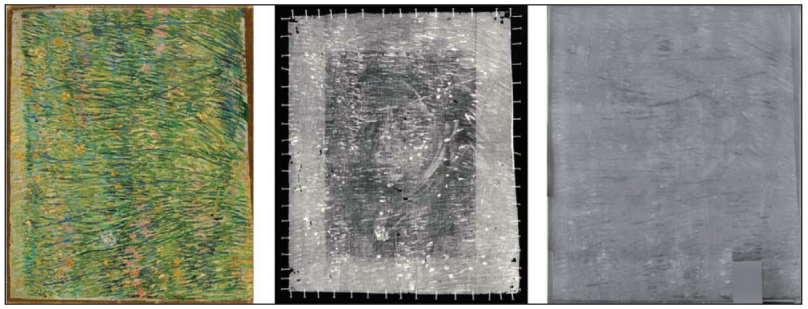
(b) Présence d'une lacune en bas à gauche sous lumière traversante.



(c) La fluorescence sous lumière UV révèle la présence d'un pigment : le blanc de zinc (flèche blanche).



(d) Dessin d'une main cachée (tableau au centre, pointillés jaunes en haut à gauche), visible sous lumière IR.



(e) Dessin sous-jacent révélé par radiographie aux rayons X (centre) et sous IR (droite).

FIGURE 1.6 – (a) Photographie en lumière visible rasante (droite) du "Portrait de Joséphine, reine d'Italie", Andréa Appiani, Musée du Château de Malmaison © C2RMF/E. Lambert. (b) Lumière par l'arrière du tableau (droite) © C. Ricard. (c) *Droite :* Fluorescence UV d'un "Buste de femme", Bonifacion Bembo, Musée André Jacquemart, Paris © C2RMF/E. Lambert. (d) Photographies de "Cherchez d'abord votre Orphée", Francis Picabia, Musée Pierre André Benoît, Alès © C2RMF/L. Clivet. *Gauche :* lumière visible, *milieu :* IR, *droite :* fausse IR. (e) "Un coin d'herbe", Van Gogh, peint à Paris en 1887. *Gauche :* Lumière visible, *milieu :* radiographie aux rayons X révèlant le portrait d'une paysanne ; *droite :* même portrait vu par réflectrographie IR ; d'après K. Janssens (2010) [43].

1.2 Altérations d'une peinture de chevalet

Les conditions inadéquates de conservation (i.e. conditions environnementales), le vieillissement des matériaux et les déformations du support peuvent engendrer différents types d'altérations. Elles mettent en danger la cohésion * et l'adhésion † des couches de peinture.

Les altérations touchant la couche picturale ou la couche de vernis sont classées en 5 catégories ‡ :

— altération de la cohésion (ex : craquelures, plis et rides),
— altération de l'adhésion (ex : délamination ou décollement se traduisant sous forme de cloques),
— altération combinant rupture de la cohésion et de l'adhésion (ex : soulèvements, écaillage = craquelures + décollement, lacunes),
— altération du relief et de la planéité (ex : plis, craquelures, cratères),
— altération optique (ex : chancis = blanchiment du vernis, jaunissement du vernis).

Ces types d'altérations sont ceux décrits par les conservateurs et les restaurateurs. La figure 1.7 illustre les différentes altérations touchant une peinture sur toile. Les plis sont dus à une tension de la toile insuffisante, et le châssis peut également faire des marques sur la toile. Les problèmes d'adhésion et de cohésion entraînent des soulèvements (ou écaillage) ou des craquelures ; qui laissent apparaître les couches sous-jacentes (couche de préparation, toile). Lorsque de la matière tombe du tableau, on parle de lacune.

Parmi toutes ces altérations, je vais au cours de cette thèse me concentrer sur les altérations de la cohésion et spécifiquement aux craquelures qui traduisent les propriétés mécaniques de la peinture pour ensuite introduire les techniques de restauration et m'intéresser à la façon dont elles vont impacter à leur tour, la couche picturale.

La craquelure, telle qu'elle est décrite par un restaurateur coïncide avec une fracture de la couche picturale perpendiculaire au plan de celle-ci.

L'ensemble des craquelures forme un réseau dont les morphologies sont très variées. Les principales causes peuvent être dues :

— à un défaut de **séchage** : il s'agit des craquelures prématurées induites par une rétraction importante de la matière,
— à un vieillissement **naturel** de la couche picturale : il s'agit des craquelures d'âge. Le film perd en élasticité et gagne en plasticité.

Il y a également des craquelures qui apparaissent suite à un impact ou à des conditions de transport comme l'enroulement de la toile [14], ou encore des variations d'hygrométrie et de température.

∗. La cohésion résulte des interactions attractives entre les molécules ou les particules (liaisons ioniques, liaisons hydrogènes et liaisons dues aux forces de van der Waals).

†. L'adhésion entre deux matériaux différents est due aux interactions attractives qui agissent à l'interface des surfaces en contact.

‡. Ces notions sont transposables à tout film polychrome, que ce soit la couche de préparation, la couche picturale ou la couche de vernis.

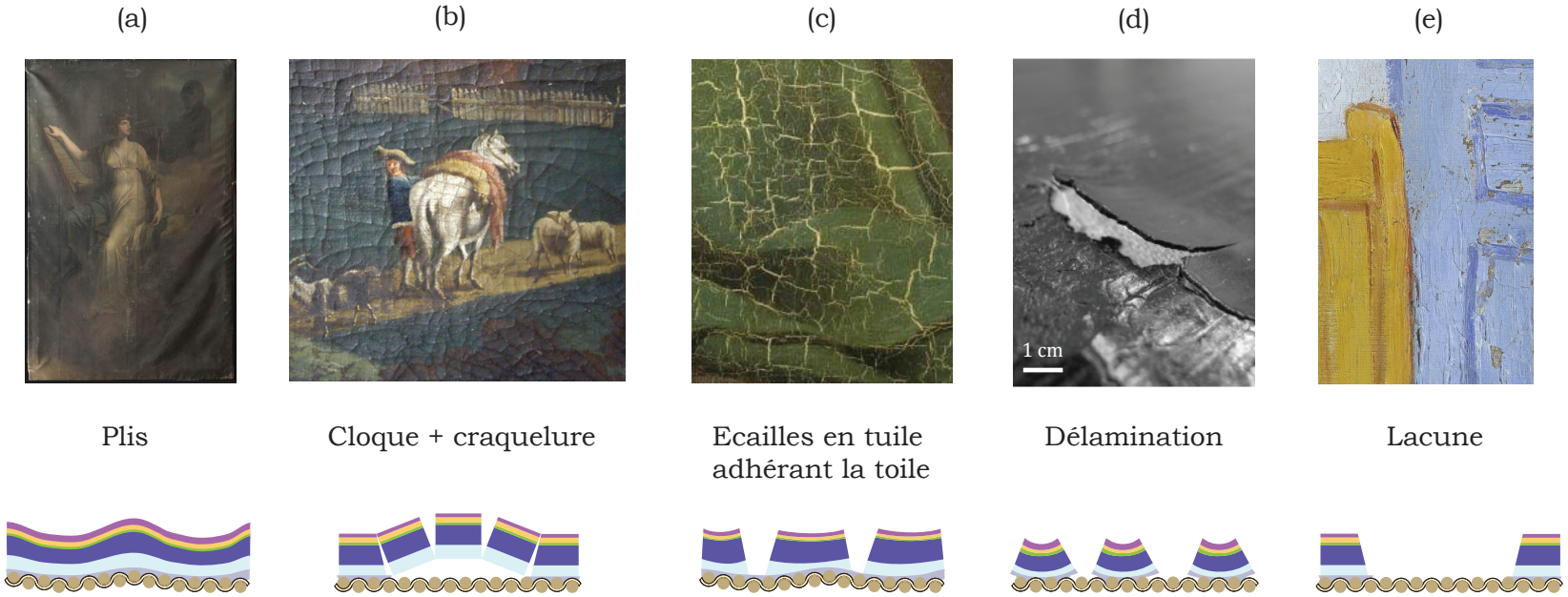


FIGURE 1.7 – Altérations de peintures sur toile, photographies et schémas en coupe transversale. (a) Tableau de Charles Meynier (1768-1832) représentant "Calliope, muse de la poésie", huile sur toile 275 x 177 cm, 1798, faisant partie d'un ensemble de 5 tableaux constituant "Apollon et les Muses". Les plis proviennent d'une toile détendue. © The Cleveland Museum of Art, Ohio, USA. (b) Ecaillage avec soulèvement sur une peinture © Mark Roberts. (c) Détail de (a) sur la draperie de Calliope, montrant des craquelures de séchage dites prématurées. Elles laissent apparaître la sous-couche jaune. © The Cleveland Museum of Art, Ohio, USA. (d) Délamination de la couche picturale d'une peinture de Pierre Soulages. © La Grandière/Kunstsammlung Nordrhein Westfalen [44]. (e) Détail de la "Chambre de Van Gogh à Arles", Van Gogh, 1889. Les lacunes de matière picturale laissent apparaître la toile (en brun) sur la porte bleue. Elles sont dues à des écailles (i.e. fragments) disparues. © Van Gogh Museum, Amsterdam, Pays-Bas.

1.2.1 Le réseau de craquelures

Les craquelures représentent l'empreinte digitale d'un tableau, elles sont les signes visibles de l'effet du temps sur la matière et à partir de leur forme, nous pouvons a priori déduire des informations sur les propriétés mécaniques des tableaux. La grande variété de réseaux de craquelures rend leur classification difficile. G.L. Stout (1977) a essayé de classifier l'ensemble des réseaux de craquelures. Cependant, leurs caractéristiques étaient trop nombreuses **[45]**. Puis, S. Bucklow (1997) a proposé de définir un réseau de craquelures à partir d'un certain nombre de paramètres [13] :

- la direction moyenne des craquelures (isotrope ou anisotrope),
- la forme des craquelures (linéaire, incurvée),
- les connections entre craquelures (craquelures connectées ou non),
- les distances moyennes entre craquelures.

Depuis plusieurs décennies, les formes de craquelures sont répertoriées par les musées, dans deux principaux groupes : les craquelures prématurées et les craquelures d'âge. Le but de caractériser les réseaux de craquelures sont multiples :

1. authentifier une oeuvre,
2. accéder à des informations sur les techniques des peintures et sur la matière,
3. comprendre leur formation pour les éviter, ou pour la mise en oeuvre des opérations de restauration.

L'authentification se fait grâce à plusieurs techniques complémentaires qui permettent de collecter différentes informations comme l'époque de la mise en oeuvre ou la technique caractéristique d'un peintre. Grâce à l'étude des morphologies de craquelures, on peut notamment déterminer des épaisseurs de couches, leurs propriétés mécaniques et donc les constituants d'une couche ou encore détecter des accidents dus à des chocs et ainsi collecter des informations sur l'histoire d'un tableau. Il a été montré que les mesures de grandeurs caractéristiques du système telles que l'épaisseur des couches consolidées, ou la distance caractéristique entre craquelures, permettent de déduire des propriétés mécaniques sur les peintures, et constituent donc une méthode non invasive [16].

1.2.2 Les craquelures de séchage, dites prématurées

Les craquelures prématurées sont la conséquence d'une mise en oeuvre déficiente, et résultent de l'incompatibilité des matériaux et de problèmes de séchage. Le **séchage physique** est lié à l'évaporation du solvant (cas des solutions et émulsions, [46] p.76) alors que le **séchage chimique** implique des réactions chimiques et se scinde généralement en deux étapes pour la peinture à l'huile : l'oxydation et la polymérisation radicalaire ([46] p.76-79).

Les craquelures prématurées sont généralement très ouvertes car des fortes contraintes se sont développées au sein des couches pendant le séchage et ap-

paraissent quelques heures ou quelques jours après la mise en oeuvre. Leur formation sera détaillée plus tard dans ce chapitre lorsque nous présenterons le séchage de dispersions colloïdales. De plus, elles feront l'objet d'étude du chapitre 3.

1.2.3 Les craquelures d'âge

Les craquelures d'âge sont dues à une rupture de la couche picturale lorsque celle-ci est soumise à des **sollicitations supérieures aux forces de cohésion de ses différents constituants**.

Généralement plus fines que les craquelures prématurées, elles affectent l'ensemble de la stratigraphie et n'apparaissent que bien des années plus tard. Elles sont le résultat d'une **fatigue mécanique** et d'un **vieillissement chimique** de la matière picturale. Lorsqu'il est jeune, le film absorbe les contraintes grâce à son élasticité. En vieillissant, il perd de son élasticité et va avoir tendance à se rompre sous la sollicitation.

Les altérations évoquées dans les paragraphes précédents, nécessitent des mesures de prévention, et de conservation-restauration, pour la pérennité des oeuvres d'art. Nous évoquons donc ce qu'est la restauration du patrimoine et nous parlerons plus précisément du nettoyage des peintures sur toile et de leurs conséquences à long terme sur la matière picturale.

1.3 Techniques de restauration des oeuvres d'art

La restauration est l'ensemble des traitements utilisés afin de rendre l'intégrité et la lisibilité d'une oeuvre d'art tout en respectant la création originelle de l'artiste. Avant de restaurer une peinture, les restaurateurs effectuent un travail préliminaire afin d'identifier les facteurs qui l'ont altérée. Ils sont de plusieurs types :

- physiques : ils sont causés par l'exposition à la lumière et les conditions climatiques (humidité et température) ;
- mécaniques : ils sont dus à des forces mécaniques qui peuvent être externes (vibrations lors du transport de l'oeuvre, impact sur l'oeuvre) ou internes à l'oeuvre (développement au sein même de la matière à cause du vieillissement) ;
- chimiques : ce sont des transformations de la matière suite à des réactions chimiques (par exemple l'oxydation du vernis le fait jaunir) ;
- biologiques : ils résultent de l'attaque de certains micro-organismes et/ou d'insectes qui vont se nourrir du support en bois ou en toile, et proliférer.

Le **nettoyage** d'une peinture recouvre plusieurs actions possibles telles que le **dépoussiérage**, le **décrassage** de la couche picturale qu'elle soit recouverte de vernis ou non et l'**allègement de vernis** également appelé **dévernissage**. L'élimination de repeints/surpeints * et mastics (issus d'opérations antérieures

*. Un repeint est un rajout abusif de peinture, soit pour masquer un manque, mais ne respectant pas les règles de réintégration se limitant à la lacune, soit pour changer la composition d'origine.

de restauration) peut se faire après ces 3 étapes, s'ils ne remplissent plus leurs fonctions [3]. Puisque le nettoyage à l'aide de solvants peut se faire sur plusieurs épaisseurs, il constitue une opération très délicate car les conséquences sur l'oeuvre peuvent être irréversibles.

Bien que l'aspect visuel soit amélioré après les opérations de restauration, celles-ci peuvent avoir un impact sur l'oeuvre quelques années ou mois après la restauration. Nous présentons à présent l'évolution des techniques de restauration des peintures sur toile avant d'évoquer leurs impacts.

1.3.1 Techniques sèches et aqueuses

Les principales techniques de restauration consistent à redonner de l'adhésion entre couches, à combler des lacunes, à réparer les supports (déchirures de la toile), à décrasser (i.e à enlever les poussières et saletés déposées en surface), à enlever une épaisseur de vernis qui a jauni, ou encore à enlever des repeints. Certaines techniques consistent en des actions mécaniques (décrassage) appelées **techniques sèches**, et d'autres sont basées sur l'utilisation de solvants (pour la diminution ou *allègement* de la couche de vernis, et pour l'élimination des repeints), on parle alors de **techniques aqueuses**.

La majorité des techniques de nettoyage actuelles consistent à déposer un ou plusieurs solvants à l'aide d'un coton-tige. Le but étant de faire un dépôt juste en surface afin de ne dissoudre que les saletés, et le vernis ; et de garder intact les couches inférieures. Ces solvants pénètrent plus ou moins profondément dans la couche picturale avec des impacts potentiels tels qu'un gonflement ou encore une perte de cohésion et par conséquent, engendrent de nouvelles dégradations quelques années après. Pour limiter la quantité de solvant déposée, de nouvelles techniques à base de gels sont utilisées : le dépôt se fait de manière plus ciblée, limitant ainsi la quantité de solvant qui pénètre dans la couche picturale. Le risque d'impact est donc moindre [6], [7], [47], [48].

En conclusion, l'impact de la restauration et notamment l'utilisation de solvants n'est pas sans conséquences. C'est ce que nous allons regarder dans la suite.

1.3.2 Impact des procédés de restauration

L'impact des solvants sur les peintures reste encore peu connu de nos jours bien que des études aient montré un gonflement des couches de peintures à l'huile [9], [10]. Fife *et al.* (2016) ont mesuré la rigidité de couches de deux peintures du 17ème siècle, "*The Dance*" et "*The Dinner*", par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et ont observé que l'action des solvants pouvait amplifier la rigidification d'une peinture et provoquer des craquelures [11]. L'application de solvants peut donc engendrer des modifications des propriétés mécaniques, en plus des conditions environnementales. En dehors de la peinture à l'huile, les travaux de Casoli *et al.* (2013) ont porté sur l'effet de solvants sur de peintures à l'oeuf dites *a tempera* modèles et sur une peinture du 16ème siècle. Leurs analyses ont révélé que la peinture fraîche était plus affectée par la dissolution qu'une vieille peinture, et que les couches contenant des pigments sont moins affectées par la dissolution [49]. Ormsby

et al. (2013) ont suggéré de continuer les recherches sur le nettoyage des peintures acryliques étant donné qu'ils n'ont pas observé d'impact sur les propriétés mécaniques des peintures, pour les solvants qu'ils ont utilisés [8].

Il se dégage 2 sujets : l'étude des morphologies de craquelures et l'impact de la pénétration d'un solvant dans une couche picturale. Ces 2 sujets mettent en jeu des mécanismes physiques complexes. Ainsi, afin de simplifier les systèmes, nous allons travailler avec des systèmes modèles contrôlables et dont nous connaissons les caractéristiques.

1.4 Vers des systèmes modèles pour comprendre les altérations dans les peintures

Tout au long de cette thèse, nous utiliserons des dispersions aqueuses de nanoparticules comme système modèle d'une couche picturale. Le choix de ces dispersions est justifié par un meilleur contrôle de la physico-chimie, mais également par des travaux antérieurs dans l'équipe qui ont montré une similarité entre les principaux réseaux de craquelures observés dans les peintures de différentes époques et les figures de craquelures issues de mélanges de dispersions de particules molles et dures [16].

L'autre intérêt d'étudier l'imprégnation de solvant avec des gels colloïdaux poreux issus du séchage de ces dispersions est leur transparence, d'où la possibilité de visualiser le front liquide qui pénètre dans le poreux.

Nous présentons ici les différents mécanismes physiques et leurs conséquences : (i) au cours du séchage jusqu'à la solidification de la dispersion, et (ii) au moment de l'imprégnation.

1.4.1 Les systèmes modèles

Une dispersion colloïdale est constituée d'une phase solide dispersée dans un fluide dispersant. Les colloïdes ont une taille caractéristique inférieure au micron, et sont soumis à l'agitation brownienne.

1.4.1.1 Physico-chimie des nanoparticules de silice

Dans ce travail, nous utilisons des dispersions de nanoparticules sphériques de silice dans de l'eau. La surface des particules de silice est recouverte de groupements silanol $SiOH$, pouvant se comporter comme un acide ou une base selon le pH (espèce amphotère). En milieu acide, il se forme un cation :

$$SiOH + H^+ \longrightarrow SiO^+H_2 \tag{1.1}$$

Alors qu'en milieu basique, il se forme un anion appelé silanolate SiO^- :

$$SiOH + HO^- \longrightarrow SiO^- + H_2O \tag{1.2}$$

Les charges de surface proviennent donc de la dissociation en milieu polaire de ces groupements ionisables et la densité superficielle de charges est contrôlée par des réactions acido-basiques, dépendantes du pH. Le pH pour lequel la charge globale de surface est nulle se situe autour de pH = 2 [50]. Lorsque le pH est basique, une partie des groupes silanol deviennent des groupes silanolate. Et la réaction des silanolates d'une particule avec les groupes silanol d'une particule voisine conduit à la formation d'une liaison covalente $Si-O-Si$ appelée liaison siloxane :

$$SiOH + SiO^- \longrightarrow Si-O-Si + HO^- \tag{1.3}$$

Une fois synthétisées, les dispersions de nanoparticules de silice doivent être stables. Leur stabilité dépend principalement de plusieurs facteurs : la taille des particules, leur concentration et le pH. La polydispersité varie entre 0,12 et 0,21. De plus, des contre-ions sont présents pour assurer un pH basique ($>$ 8) favorisant la présence de groupements silanolate $Si-O^-$ à la surface des particules. Ainsi, la répulsion est suffisamment forte pour éviter l'agrégation, il s'ensuit la stabilisation de la dispersion. Les conditions de conservation influent également sur la stabilité telle que la température.

Regardons à présent les forces d'interactions entre particules dans une dispersion colloïdale.

1.4.1.2 Forces d'interactions dans une dispersion colloïdale et théorie DLVO

La théorie DLVO a été développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek pour décrire les interactions entre 2 particules en régime dilué où il n'y a pas de corrélation entre particules. Deux types d'interactions sont prises en compte :

— les interactions de van der Waals qui sont attractives,
— l'interaction de répulsion électrostatique pour des particules chargées de même signe.

L'énergie d'interaction de van der Waals a pour origine les interactions entre des dipôles permanents et/ou induits. Dans le cas de deux sphères de rayon a, séparées d'une distance d, cette énergie d'interaction s'exprime en fonction de la constante de Hamaker $\mathscr{A}$, valable pour des sphères proches ($d \ll a$) :

$$E_{vdW} = -\frac{\mathscr{A}\, a}{12d} \tag{1.4}$$

La constante de Hamaker rend compte de l'amplitude des interactions de van der Waals et a la dimension d'une énergie. $\mathscr{A} \sim 10^{-19} J$. Elle dépend des charges de la silice.

Les particules étant chargées en surface, une double-couche d'ions de charge opposée, appelés contre-ions, va se former afin d'assurer l'électroneutralité (voir figure 1.8). Les contres ions sont répartis dans une couche diffuse à la surface de la particule qui est subdivisée en deux parties : les contre-ions les plus proches de la surface y sont partiellement liés et ne peuvent pas se

déplacer par agitation thermique ; contrairement aux contre-ions plus éloignés de la surface qui sont libres (i.e soumis au mouvement brownien). Cette double-couche de contre-ions assure la répulsion entre les particules puisque l'entropie empêche le recouvrement des double-couches ioniques de deux particules se rapprochant à très courte distance.

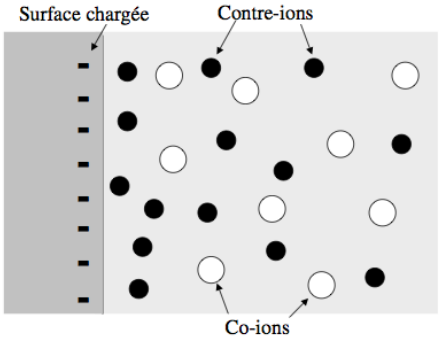


FIGURE 1.8 – Schéma de la double couche diffuse de contre-ions proche de la surface d'une particule : la couche de Stern est la couche de contre-ions la plus proche de la surface et la couche de Helmholtz est la couche un peu plus éloignée ; tiré de la thèse de F. Cousin (2000) [51].

Toutes ces charges induisent un potentiel de surface Ψ_0, qui, au-delà de la double couche, s'exprime par :

$$E_{el} = \Psi_0 e^{-d/\lambda_D} \tag{1.5}$$

avec λ_D, la longueur de Debye qui représente une longueur caractéristique de la portée des interactions. Autrement dit, au-delà de λ_D, le potentiel électrostatique devient négligeable, et les charges de surfaces ne sont pas ressenties.

Cette longueur de Debye, λ_D, est définie par :

$$\lambda_D^{-2} = \frac{2e^2 I_{ionique}}{\epsilon_0 \epsilon_{eau} k_B T} \tag{1.6}$$

avec ϵ_0 et ϵ_{eau} la perméabilité diélectrique du vide et de l'eau respectivement, k_B, la constante de Boltzmann, T, la température, e est la charge de l'électron et $I_{ionique}$ est la force ionique qui s'exprime en $mol.L^{-1}$:

$$I_{ionique} = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \tag{1.7}$$

où C_i est la concentration de l'ion i supposé ponctuel (en $mol.L^{-1}$) et z_i sa valence.

Une courbe typique du potentiel interparticulaire en fonction de la distance entre particules, de la théorie DLVO, est représentée sur la figure 1.9, elle montre la somme des attractions de van der Waals et des répulsions électrostatiques. A très courte distance, il existe un minimum primaire très profond à

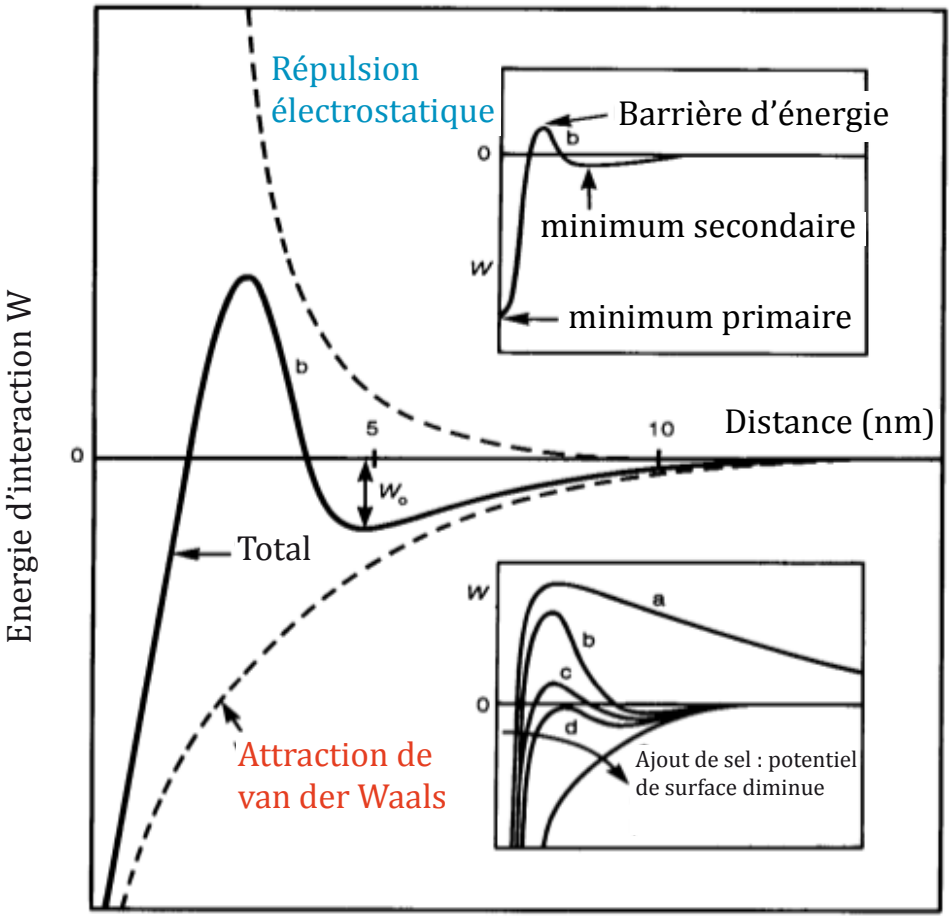


FIGURE 1.9 – Potentiel interparticulaire DLVO. Insert : Effet de l'ajout progressif de sel de (a) vers (e) sur le potentiel, tiré de [51].

cause des forces de van der Waals. Puis un maximum de répulsion apparaît dû aux répulsions électrostatiques. Enfin, à grande distance, un second minimum peut apparaître selon le rapport des interactions attractives et répulsives. L'insert du bas de la figure 1.9 montre l'effet de l'ajout progressif de sel. Lorsque du sel est ajouté (par exemple, Na^+, Cl^-) la répulsion électrostatique diminue car on écrante les charges de surface (particules chargées négativement attirant les ions Na^+). Lorsque la concentration en sel est très faible, le potentiel DLVO ne présente qu'un minimum primaire : les particules s'agrègent irréversiblement. Si la concentration en sel est suffisante, un minimum secondaire peut exister, et l'agrégation est dans ce cas réversible. Dans notre étude, les dispersions sont stables.

1.4.1.3 Caractéristiques des systèmes modèles

Nous disposons de trois dispersions provenant de Sigma-Aldrich : Ludox SM-30, Ludox HS-40, et Ludox TM-50. La dernière dispersion est fournie par Merck : c'est le Klebosol 50R50. Leurs caractéristiques sont détaillées dans la

table 1.2.

Système	Fournisseur	a (nm)	$\phi_{SiO_2,m}$	pH (20-25 °C)	Contre-ions	autres molécules
Ludox SM-30	Sigma-Aldrich	~ 5	30	8.5-9.5	Na^+	Na_2O, Na_2SO_4
Ludox HS-40	Sigma-Aldrich	~ 10	40	9.2-9.9	Na^+	Na_2O, Na_2SO_4
Ludox TM-50	Sigma-Aldrich	~ 26	50	9.7-10.3	Na^+	Na_2O, Na_2SO_4
Klebosol 50R50	Merck	~ 40	50	9	Na^+	

TABLE 1.2 – Caractéristiques des dispersions colloïdales étudiées, a : rayon des particules, $\phi_{SiO_2,m}$: fraction massique en particules.

Ces dispersions sont utilisées telles quelles sans dialyse. L'effet de la dialyse est d'éliminer les autres molécules en solutions comme les silicates et d'avoir un meilleur contrôle de la physico-chimie. Cependant, il s'agit d'un processus long et nous avons travaillé avec des dispersions non lavées.

A titre de comparaison, les pigments broyés sont normalement beaucoup plus gros que les nanoparticules (car visibles à l'oeil), mais la rugosité de surface des pigments a une valeur typique de 10 à 100 nm [32]. Elle dépend du matériau de départ, et des techniques de broyage.

1.4.2 Les mécanismes physiques à l'oeuvre lors du séchage

Lors du séchage, la dispersion colloïdale de départ aussi appelée **sol** passe d'un état où les particules sont distantes les unes des autres de part la répulsion électrostatique, à un état où les particules sont forcées de se rapprocher car la répulsion n'est plus suffisante pour compenser la pression capillaire. Les particules vont former un **gel** présentant un réseau solide continu de particules de silice, et une phase continue liquide. Il s'agit de la **transition sol-gel**. La question de la structure est centrale, notamment s'il y a des hétérogénéités de structure entre la zone proche de l'interface dispersion/air et le volume du matériau consolidé.

Critère de formation d'une peau en surface : nombre de Péclet
Afin de prédire si une peau se forme en surface d'une dispersion colloïdale d'épaisseur h_{disp}, comparons l'effet de la diffusion brownienne par laquelle se meuvent les particules soumises à l'agitation thermique et l'effet de l'évaporation du solvant qui entraîne les particules à l'interface dispersion/air par advection [17]. Le **nombre de Péclet** compare ces 2 effets et est défini par :

$$Pe(h_{disp}) = \frac{t_{diff}}{t_{adv}} = \frac{h_{disp}^2/D}{h_{disp}/V_E} = \frac{V_E h_{disp}}{D} \tag{1.8}$$

où V_E est la vitesse d'évaporation du solvant ; et D le coefficient de diffusion des particules défini par la relation de Stokes-Einstein (pour des régimes dilués) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{eau} a} \tag{1.9}$$

avec $k_B = 1,23.10^{-23}\ J.K^{-1}$, la constante de Boltzmann ; T, la température ; η_{eau}, la viscosité dynamique de l'eau et a le rayon des particules.

Deux cas de figure sont possibles :

— $Pe >> 1$ i.e. $t_{diff} > t_{adv}$: le temps caractéristique de diffusion est plus grand que le temps caractéristique d'advection. Ceci signifie que la diffusion n'est pas suffisante pour lisser le gradient de concentration proche de la surface d'évaporation : une peau se forme à l'interface dispersion/air.

— $Pe << 1$ i.e. $t_{diff} < t_{adv}$: le temps caractéristique de diffusion est plus petit que le temps caractéristique d'advection. Un profil de concentration uniforme est donc privilégié sur l'épaisseur du film.

Pour les dispersions utilisées, une peau est attendue.

Lors du séchage d'une dispersion colloïdale, Brinker et Scherer décrivent la succession de deux régimes (voir figure 1.10) [52], [53]. Le premier régime est appelé "**régime CRP**" (Constant Rate Period) car la vitesse d'évaporation V_E du solvant est constante et dépend de l'humidité et de la température environnantes. V_E peut être mesurée à partir des variations de la masse de la dispersion en fonction du temps.

Au cours du séchage, des ménisques apparaissent afin de ne pas exposer une interface solide/vapeur plus énergétique qu'une interface solide/liquide.

La pression du liquide dans les ménisques P_{cap} est reliée au rayon de courbure du ménisque par la loi de Laplace [52] :

$$P_{cap} = -\frac{2\gamma_{LV} cos(\theta)}{r} \tag{1.10}$$

avec γ_{LV}, la tension superficielle pour l'interface liquide/vapeur ; r, le rayon de courbure du ménisque et θ, l'angle de contact.

Du fait de l'évaporation du solvant, la fraction volumique en particules augmente (figure 1.10 (b)). La fin du régime CRP est appelé *point critique* et est caractérisée par une pression capillaire maximale, proche de l'interface.

Pour décrire les contraintes de séchage qui se développent depuis le début du séchage, il faut exprimer la pression de liquide dans les pores. Cette pression n'est pas uniforme selon l'axe vertical z, en effet, la pression $p(z,t)$ obéit à une loi de diffusion :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \tag{1.11}$$

où $D_p = \kappa E/\eta$ est un coefficient de diffusion ou diffusivité ; κ est la perméabilité de la matrice poreuse ($\kappa \sim a^2$ avec a le rayon des particules) ; E le module élastique du film, et η, la viscosité dynamique du solvant.

Ce gradient de pression selon z induit un écoulement dans la matrice poreuse selon la loi de Darcy (insert de la figure 1.10 (c)), ainsi la vitesse d'évaporation V_E est égale à :

$$V_E = -\frac{\kappa}{\eta}\frac{dp}{dz}\bigg|_{z=h_{disp}} \tag{1.12}$$

Tout ceci contribue à la naissance d'une structure cohésive ayant des propriétés mécaniques bien définies, et les contraintes de séchage s'écrivent $\sigma(z,t) \sim p_{atm} - p(z,t)$, où p_{atm} désigne la pression atmosphérique [54].

Ces contraintes de séchage provoquent une rétraction latérale du film, qui est contrebalancée par la contrainte d'adhésion film/substrat (figure 1.10 (c)). Lorsque ces contraintes internes* deviennent supérieures à celles de cohésion du film, le système se fracture afin de relaxer ces contraintes internes (figure 1.10 (d)). C'est la fin du régime CRP. Lors du second régime, appelé "**régime FRP**" (Falling Rate Period), l'interface liquide/air pénètre dans le poreux.

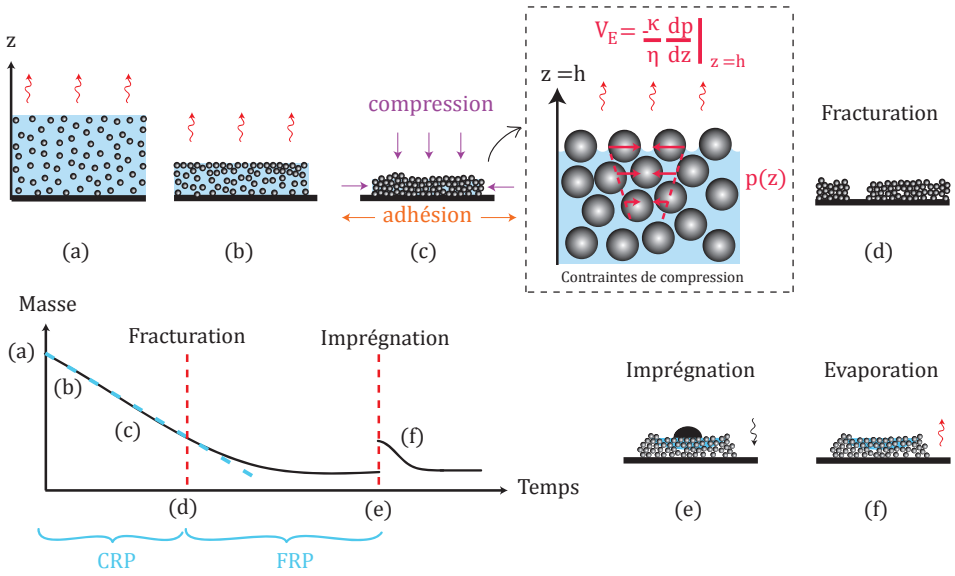


FIGURE 1.10 – Evolution d'une dispersion colloïdale pendant le séchage, et imprégnation du milieu poreux. (a) Dispersion colloïdale à l'état initial, les flèches rouges désignent l'évaporation de l'eau. (b) Pendant le séchage, la fraction volumique des particules augmente jusqu'à la formation d'un réseau compact de particules. (c) Des contraintes se développent dans le gel colloïdal puisqu'il adhère au substrat et subit une compression à cause de la pression capillaire. La fracturation (d) permet de relaxer ces contraintes de compression. Le régime CRP (Constant Rate Period) se termine lorsque la vitesse d'évaporation n'est plus constante, et laisse place au régime FRP (Falling Rate Period). Le système continue de sécher jusqu'à une masse constante. (e) Dans notre étude, la structure solide formée au cours du séchage est imprégnée par une goutte de solvant. (f) Le liquide s'évapore de la zone imprégnée au cours du temps.

Lors de l'imprégnation, le liquide s'écoule dans le milieu poreux puis s'évapore du milieu poreux par diffusion (figures 1.10(e) et (f)). Lors de l'imprégnation ou après l'évaporation, il est possible d'observer un gonflement (provoquée par la réticulation de chaînes de polymères dans le cas de solutions

*. Suivant les communautés, la pression capillaire induite par séchage pourra être considérée comme une contrainte interne propre à la consolidation du matériau ou vue comme une contrainte externe.

de polymères par exemple) ou des fractures pour un matériau fragile (lorsque la force capillaire due à la pénétration du liquide dans les pores, devient supérieure aux forces de cohésion entre particules). De plus, d'autres questions se posent :
- Y-a-t-il dissolution des particules lors de l'imprégnation ?
- Y-a-t-il une réorganisation structurale des particules suite à l'imprégnation ? comment la structure influence-t-elle les propriétés mécaniques ?

Ces questions seront traitées dans le chapitre 5.

1.4.3 Le matériau consolidé : un milieu poreux

A la fin du séchage des dispersions colloïdales, nous obtenons un milieu poreux solide dont les paramètres sont sa porosité ϕ et sa perméabilité κ. Nous présenterons aussi les lois régissant l'écoulement de fluides à travers un milieu poreux.

1.4.3.1 Paramètres caractéristiques du matériau poreux

Porosités La porosité est définie comme le rapport de volume de vide sur le volume total de l'échantillon. Pour un matériau isotrope, ce rapport de volumes est équivalent à un rapport de surfaces ou à un rapport de longueurs. Nous pouvons distinguer la **porosité ouverte** ou connectée et la **porosité fermée** ou occluse. Il s'agit respectivement des pores ouverts et des pores fermés comme illustrés dans la figure 1.11. Dans nos systèmes consolidés, il reste toujours un peu d'eau piégée même si le matériau est sec (i.e. la masse n'évolue plus), du fait de l'hydrophilie de la silice.

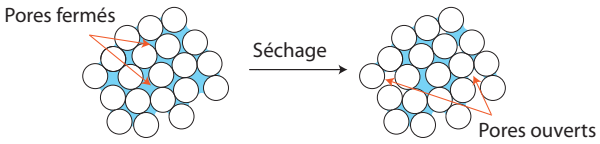


FIGURE 1.11 – Schéma montrant des pores fermés non connectés entre eux (porosité occluse) et des pores ouverts. Après séchage, le poreux contient de l'eau piégée dans les pores fermés.

Perméabilité κ et loi de Darcy Dans un milieu poreux, la perméabilité κ rend compte de sa capacité à se laisser traverser par un fluide. Plus la perméabilité est grande, et plus le poreux laisse passer le fluide facilement. Un fluide de viscosité dynamique η_{liq} s'écoule à cause d'une différence de pressions $\Delta P = P_1 - P_2$ (> 0), qui est appliquée aux extrêmités du milieu, sur une longueur L_{poreux} [55]. Pour un écoulement stationnaire, unidirectionnel et à faible nombre de Reynolds (i.e. à basse vitesse), la loi de Darcy donne le débit volumique Q_{fluide} du fluide à travers la section S traversée (figure 1.12) :

$$Q_{fluide} = v_{Darcy} S = \frac{\kappa \Delta P}{\eta_{liq} L_{poreux}} \tag{1.13}$$

avec v_{Darcy}, la vitesse d'écoulement du fluide à travers le poreux.

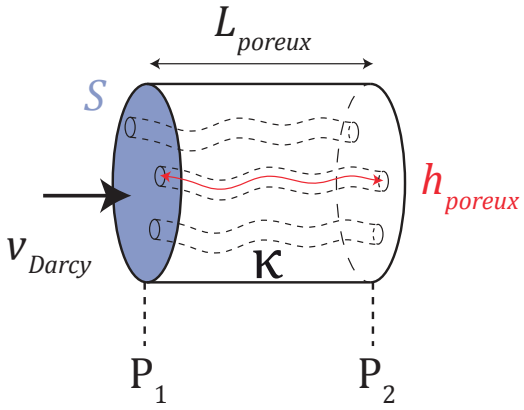


FIGURE 1.12 – Un milieu poreux de perméabilité κ est traversé par un fluide de viscosité dynamique η_{liq} sur une longueur L_{poreux}, à travers la section S. La loi de Darcy relie le débit volumique de fluide $v_{Darcy}S$ à la différence de pression $\Delta P = P_1 - P_2$ appliqué de part et d'autre du poreux. h_{poreux} est la longueur curviligne d'un canal emprunté par le fluide.

La loi de Darcy permet donc de déterminer la perméabilité κ d'un milieu poreux si l'on est capable de mesurer le débit volumique du fluide Q traversant une section S et une longueur L_{poreux} connues du poreux, sous l'effet d'une différence de pressions imposée ΔP.

Sur la figure 1.12, le milieu poreux est modélisé par un ensemble de capillaires parallèles entre eux et parallèles à la direction de l'écoulement. La prise en compte de la tortuosité $Tort$ d'un capillaire, donne une idée plus précise de la réalité du matériau. On définit :

$$Tort = \frac{h_{poreux}}{L_{poreux}} \tag{1.14}$$

Dans la littérature, une autre définition de la tortuosité peut être la suivante :

$$Tort = \left(\frac{h_{poreux}}{L_{poreux}}\right)^2 \tag{1.15}$$

Si $Tort = 1$, le capillaire est rectiligne. Souvent, les valeurs de tortuosités sont prises étant égale à 1 ; et sont comprises entre 1 et 2.

Concernant la perméabilité du milieu poreux, plusieurs lois existent et sont présentées dans le paragraphe suivant.

Expressions de la perméabilité

Loi de Kozeny-Carman

Ici, le matériau poreux est modélisé par un empilement de sphères, la loi de Kozeny-Carman [56], [57] décrit le lien existant entre la perméabilité $\kappa_{Kozeny-Carman}$, la porosité ϕ et le rayon a des particules sphériques (monodisperses) qui constituent le milieu poreux :

$$\kappa_{Kozeny-Carman} = \frac{1}{6}\frac{1}{Tort}\frac{\phi^3}{(1-\phi)^2}\frac{a^2}{9} \tag{1.16}$$

La loi d'Ergun, un cas particulier de la loi de Kozeny-Carman, spécifie que souvent, pour un empilement des sphères, $6 * Tort = 5$, donc la loi de Kozeny-Carman devient :

$$\kappa_{Ergun} = \frac{1}{45}\frac{\phi^3}{(1-\phi)^2}a^2 \tag{1.17}$$

Loi de Bear

Ici, le milieu poreux est modélisé comme un ensemble de **capillaires ondulés, tous parallèles en moyenne à la direction du flux** [58], [59], la loi de Bear s'écrit :

$$\kappa_{Bear} = \frac{1}{8}\frac{\phi * r_{eff}^2}{Tort} \tag{1.18}$$

où r_{eff} est le rayon effectif des pores, ϕ, la porosité et $Tort$, la tortuosité des capillaires.

Dans le cas où l'on considère un ensemble de 3 réseaux de capillaires parallèles respectivement à 1 direction de l'espace (milieu poreux isotrope) alors l'écoulement dans une direction donnée donne une perméabilité réduite d'un facteur 3 :

$$\kappa_{Bear} = \frac{1}{24}\frac{\phi * r_{eff}^2}{Tort} \tag{1.19}$$

Nous comparerons le modèle de Kozeny-Carman (équation (1.16)) et le modèle de Bear (équation (1.19)) dans le chapitre 4 sur la caractérisation des milieux poreux.

Une fois le matériau poreux formé, quelles sont les mécanismes physiques à l'oeuvre lors de l'imprégnation de ce milieu par un liquide ?

1.4.3.2 Dynamique d'imprégnation dans un capillaire

Lors de l'imprégnation d'un capillaire cylindrique de rayon R_{cap} par un liquide, les forces mises en jeu sont la force capillaire $\vec{F}_{cap}$, le poids du liquide $\vec{P}_{liq}$ et la force de friction visqueuse sur les parois $\vec{F}_{visq}$ (figure 1.13).

Ici, les forces capillaires sont équilibrées par les forces d'inertie, les forces visqueuses et les forces hydrostatiques (poids du liquide).

La masse du liquide est notée m_{liq} et la vitesse d'ascension verticale, $\vec{V}_{asc} = \frac{dz}{dt}\vec{e}_z$ où $\vec{e}_z$ est un vecteur unitaire dans la direction z, orienté du bas vers le haut.

L'équation différentielle qui décrit la position du front capillaire, z, et le bilan des forces pour le liquide est la suivante :

$$\frac{d(m_{liq}\vec{V}_{asc})}{dt} = \vec{F}_{cap} + \vec{P}_{liq} + \vec{F}_{friction} \tag{1.20}$$

Le terme à gauche est le terme d'inertie. Notons γ_{liq}, la tension de surface air/liquide ; θ, l'angle de contact entre le liquide et la paroi du capillaire ; ρ_{liq}, la masse volumique du liquide ; et η_{liq}, la viscosité dynamique du liquide. On a :

$$\rho_{liq}S_{liq}\frac{d(z\dot{z})}{dt} = 2\frac{\gamma_{liq}cos(\theta)}{R_{cap}}S_{liq} - \rho_{liq}S_{liq}zg - 8\pi\eta_{liq}z\frac{dz}{dt} \tag{1.21}$$

avec $\dot{z}$, la dérivée par rapport au temps.

Il vient donc :

$$\dot{z}^2 + z\ddot{z} = 2\frac{\gamma_{liq}cos(\theta)}{\rho_{liq}R_{cap}} - zg - \frac{8\eta_{liq}}{\rho_{liq}R_{cap}^2}z\dot{z} \tag{1.22}$$

La résolution de l'équation (1.22) donne l'évolution du front d'ascension en fonction du temps. L'ascension capillaire est gouvernée par quatre régimes : un régime purement inertiel, un régime visco-inertiel, un régime purement visqueux, et un régime visqueux-gravitationnel (figure 1.13).

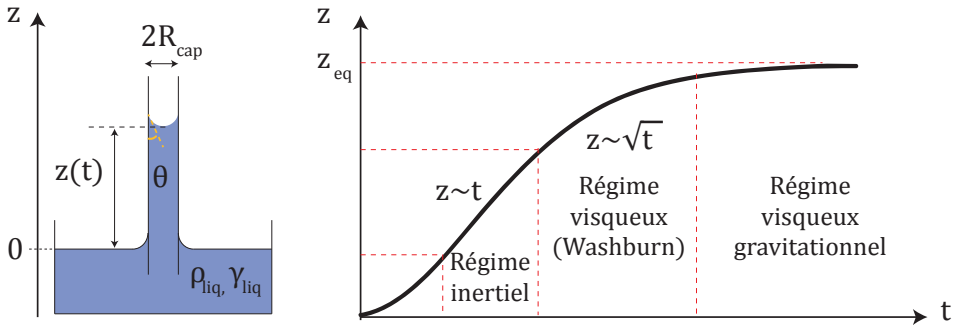


FIGURE 1.13 – Schéma montrant la succession des régimes d'écoulement dans un milieu poreux. z_{eq} est la hauteur d'équilibre donnée par l'équation (1.30), pour le régime visqueux gravitationnel.

Régime purement inertiel : il se déroule au début de l'ascension capillaire lorsque $t \to 0$ et l'équation différentielle (1.22) s'écrit en négligeant la force visqueuse et la force de gravité :

$$\dot{z}^2 + z\ddot{z} = 2\frac{\gamma_{liq}cos(\theta)}{\rho_{liq}R_{cap}} \tag{1.23}$$

Lorsque $t \to 0$, c'est-à-dire que $z \approx 0$, il vient :

$$z(t) = \sqrt{\frac{2\gamma_{liq}cos(\theta)}{\rho_{liq}R_{cap}}}\, t \propto t \tag{1.24}$$

Ce régime a lieu lors des premières secondes de l'ascension.

Régime visco-inertiel : en 1923, Bosanquet considère qu'en plus du terme inertiel précédent, se rajoute la force de dissipation visqueuse pour compenser la force capillaire (gravité négligée). C'est un régime intermédiaire entre le régime purement inertiel et le régime purement visqueux [60].

$$\dot{z}^2 + z\ddot{z} = 2\frac{\gamma_{liq} cos(\theta)}{\rho_{liq} R_{cap}} - \frac{8\eta_{liq}}{\rho_{liq} R_{cap}^2} z\dot{z} \tag{1.25}$$

Régime purement visqueux ou régime de Lucas-Washburn : la loi de Lucas-Wahsburn rend compte d'un phénomène stationnaire où la force capillaire est compensée par la force visqueuse (inertie et gravité négligées). Ainsi l'équation (1.22) s'écrit :

$$2\frac{\gamma_{liq} cos(\theta)}{\rho_{liq} R_{cap}} = \frac{8\eta_{liq}}{\rho_{liq} R_{cap}^2} z\dot{z} \tag{1.26}$$

Ceci revient à :

$$z\dot{z} = \frac{\gamma_{liq} cos(\theta) R_{cap}}{4\eta_{liq}} = C_1 \tag{1.27}$$

Dont les solutions sont :

$$z(t) = \pm\sqrt{C_1 t} \tag{1.28}$$

La solution positive est choisie car le front liquide monte.
D'où la position front liquide z_{front} en fonction du temps t :

$$z_{front}(t) = \sqrt{\frac{\gamma_{liq} cos(\theta) R_{cap}}{2\eta_{liq}}}\sqrt{t} \tag{1.29}$$

Ceci constitue la loi de Washburn, la position du front est $\propto \sqrt{t}$.

Régime purement visqueux et gravitationnel : à $t \to \infty$, lorsque la gravité n'est plus négligeable, les forces visqueuses et gravitationnelles dominent [61], il faut résoudre l'équation (1.22). Ce régime conduit à une hauteur d'équilibre z_{eq}, qui est atteinte lorsque la pression capillaire est égale à la pression hydrostatique et vaut :

$$z_{eq} = \frac{2\gamma_{liq} cos(\theta)}{\rho_{liq} g R_{cap}} \tag{1.30}$$

Tout ce qui a été décrit précédemment n'est valable que dans un tube cylindrique. Regardons à présent le cas d'un milieu poreux.

1.4.3.3 Dynamique d'imprégnation dans un milieu poreux

Dans un poreux, en régime visqueux, la loi de Washburn donne l'évolution du front liquide z_{front} en fonction du temps t :

$$z_{front} = \sqrt{\frac{\gamma_{liq} cos(\theta) R_W}{2\eta_{liq}}}\sqrt{t} \tag{1.31}$$

avec le rayon du capillaire R_{cap} qui est remplacé par le rayon de Washburn R_W. Ce rayon de Washburn est un rayon équivalent de pore.

Si on combine avec la loi de Darcy ci-dessous :

$$v_{front} = \frac{dz_{front}}{dt} = -\frac{\kappa}{\eta}\nabla P \tag{1.32}$$

où κ est la perméabilité, et le gradient de pression est le rapport de la pression capillaire sur le rayon de Washburn, nous obtenons :

$$z_{front} = \sqrt{\frac{\kappa}{\eta_{liq}} \frac{2\gamma_{liq} cos(\theta)}{R_W}}\sqrt{t} \tag{1.33}$$

Lien entre rayon de Washburn et caractéristiques du milieu poreux
Le rayon de Washburn R_W est relié au rayon hydraulique R_v (rayon pris pour écrire la force visqueuse dans l'équation du mouvement (1.22)) et au rayon capillaire R_l appelé rayon de Laplace, qui est relié à la force capillaire ([62], p. 185-187) :

$$R_W = \frac{R_v^2}{R_l} \tag{1.34}$$

La loi de Bear relie le rayon hydraulique à la perméabilité κ et à la porosité ϕ du milieu poreux, lorsqu'il s'agit d'un milieu poreux isotrope (3 réseaux de capillaires suivant les 3 directions de l'espace) :

$$R_v = \sqrt{\frac{24\kappa Tort}{\phi}} \tag{1.35}$$

avec $Tort$, la tortuosité des canaux.

Si le mouillage est total ($cos\theta = 1$), dans un ensemble de tubes cylindriques uniformes de rayon R, nous avons $R_W = R_v = R_l = R$. Dans sa thèse, José Bico montre que le rayon de Washburn déduit des expériences d'imprégnation (propagation du front et loi en $\sqrt{t}$) est toujours inférieur (environ 10 fois plus faible) aux valeurs de rayon de pores obtenues par microscopie optique : $R_W(imprégnation) < R_W(microscopie)$=rayon des pores. Pour le calcul du rayon hydraulique R_v, on suppose que tous les tubes cylindriques sont de sections uniformes alors qu'en réalité, les sections varient et les pertes de charges sont plus grandes dans les tubes de petites sections donc le rayon hydraulique est sous-estimé par rapport à la réalité. Le rayon capillaire R_l traduit, lui, l'effet des forces capillaires et il est surestimé car en réalité, la courbure des tubes est plus grande. Donc le rayon de Washburn est sous-estimé par rapport au rayon physique des pores.

Conséquences sur la perméabilité : Si l'on déduit alors la perméabilité à partir du rayon de Washburn ou à partir de la taille des particules (via la loi de Kozeny-Carman), il est normal que la perméabilité issue de la loi de Washburn soit plus faible que celle qui prend en compte la taille des billes. Comme nous venons de le voir, l'expression des perméabilités repose sur des hypothèses de structures des milieux poreux. Il sera plus prudent de comparer les rayons effectifs que les perméabilités calculées selon les 2 types de théories.

Décrivons à présent la rhéologie de ces milieux poreux remplis d'un liquide, et leurs propriétés mécaniques particulières en introduisant des modèles rhéologiques et la théorie de la poroélasticité.

1.4.4 Rhéologie et mécanique des gels poreux

La rhéologie des gels est intéressante car elle décrit leur comportement mécanique. Un gel colloïdal cumule des propriétés élastiques (réponse instantanée à une sollicitation), plastique (processus également instantané) et visqueuses (dépendantes du temps). Le fluage qui consiste à étudier la réponse du gel sous une sollicitation permanente, est une signature d'éventuels déplacements de particules ou des changements de structure.

1.4.4.1 Phénoménologie de modèles rhéologiques

Les modèles rhéologiques sont utilisés pour simuler le **comportement macroscopique** des matériaux. Ils sont basés sur la combinaison d'éléments simples tel qu'un ressort (comportement élastique), un amortisseur (comportement visqueux) ou un patin (comportement plastique) [63]. La figure 1.14 associe une loi de comportement pour ces éléments simples.

Type de comportement	**Elastique**	**Visqueux**	**Plastique**
Elément simple	le ressort	l'amortisseur	le patin
Loi de comportement	Loi de Hooke $\sigma_{xx} = E\ \varepsilon_{xx}$	Loi de Newton $\sigma_{xx} = \eta \frac{d\varepsilon_{xx}}{dt}$	une contrainte supérieure à σ_Y n'est pas applicable car le matériau se déforme totalement
Grandeur caractéristique	E : module de Young	η : viscosité	

FIGURE 1.14 – Eléments simples et lois de comportements, tiré du livre de C. Oudet (1993) [63]. σ_{xx} : contrainte normale à la direction (Ox), ϵ_{xx} : déformation normale à la direction (Ox), σ_Y : contrainte seuil de plasticité (cas d'une déformation uniaxiale).

On définit également :
- un matériau **élastoplastique** comme un matériau élastique présentant une déformation plastique mais non dépendant du temps : il est représenté par un ressort et un patin.
- un matériau **viscoplastique** comme un matériau présentant une déformation plastique mais présentant un comportement dépendant du temps : il est représenté par un amortisseur associé à un patin.

Les systèmes étudiés dans cette thèse ont des comportements généralement visco-élastiques ou élasto-plastiques. Nous utiliserons donc 2 modèles rhéologiques pour décrire le comportement de nos matériaux : le modèle de Kelvin-Voigt (Fig. 1.15 (a)) ou le modèle de Zener (Fig. 1.15 (b)).

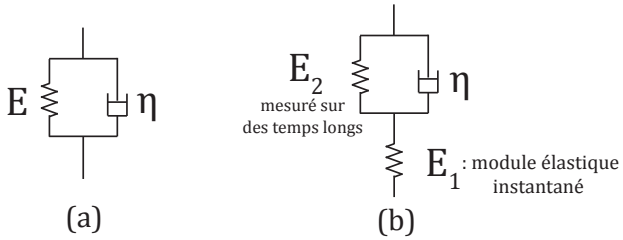


FIGURE 1.15 – Modèles de viscoélasticité : (a) Modèle de Kelvin-Voigt : ressort de module élastique E en parallèle avec un amortisseur de viscosité solide η. (b) Modèle de Zener : un ressort de module élastique E_1 est couplé en série avec le modèle de Kelvin-Voigt.

Modèle de Kelvin-Voigt Il est constitué d'un ressort (σ_1, ϵ_1, E) en parallèle d'un amortisseur (σ_2, ϵ_2, η). Le ressort, qui constitue un matériau solide élastique, est soumis à la loi de Hooke :

$$\sigma_1 = E\epsilon_1 \tag{1.36}$$

Quant à l'amortisseur, représentant un liquide visqueux n'ayant pas de forme définie, la contrainte σ_2 est reliée à la vitesse de déformation $\frac{d\epsilon_2}{dt}$ par la loi de Newton :

$$\sigma_2 = \eta\frac{d\epsilon_2}{dt} \tag{1.37}$$

Ce parallélisme entraîne que la déformation du ressort est identique à celle de l'amortisseur : $\epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_2$. Et la contrainte totale est égale à la somme des contraintes : $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. En combinant les équations (1.36) et (1.37), il vient :

$$\sigma = E\epsilon + \eta\frac{d\epsilon}{dt} \tag{1.38}$$

D'où :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} - \frac{E\epsilon}{\eta} \tag{1.39}$$

Lorsque la contrainte est maintenue constante (définition d'un fluage), nous avons : $\sigma = \sigma_0$ et l'équation différentielle (1.39) devient :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} - \frac{E\epsilon}{\eta} \tag{1.40}$$

dont la solution est :

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E}\left[1 - exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right] \tag{1.41}$$

où $\tau = \eta/E$ est un temps de relaxation viscoélastique.
Pour $t >> \tau$, le système est élastique tandis qu'il est visqueux pour $t << \tau$.

Le modèle de Zener sera utilisé pour faire du fluage sur le matériau après imprégnation. Ce modèle permet de décrire le système avec un module élastique instantané (E_1) aux temps courts, puis aux temps longs, de décrire un matériau viscoélastique (E_2, η). Ce modèle est donc mieux adapté pour les systèmes imprégnés.

1.4.4.2 Indentation

Nous utilisons la micro-indentation afin de déterminer les modules élastiques et visqueux des matériaux sondés. La pointe de l'indenteur est en diamant et est sphérique (indenteur Rockwell, rayon R_{indent}= 200 μm).

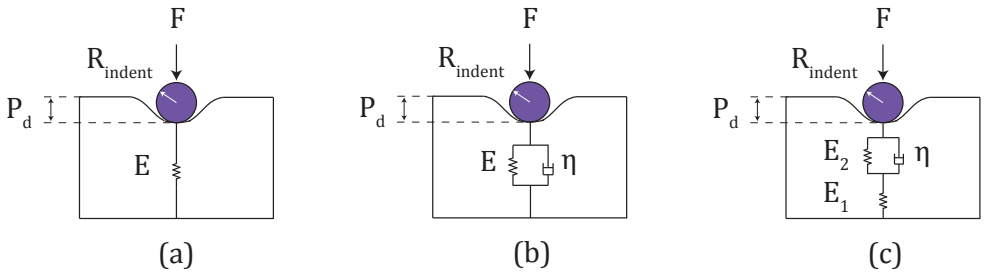


FIGURE 1.16 – (a) Un matériau purement élastique est modélisé par un ressort de module d'Young E (loi de Hertz). (b) et (c) Un matériau visco-élastique peut être décrit par (b) le modèle de Kelvin-Voigt, ou de façon plus généralisée par (c) le modèle de Zener : un ressort de module élastique E_1 est associé en série avec le modèle de Kelvin-Voigt dans lequel un ressort de module élastique E_2 est associé en parallèle avec un amortisseur de viscosité η.

L'indenteur nous donne, pour une force appliquée F, l'évolution de la profondeur de pénétration de la pointe P_d en fonction du temps. Lors d'un test de fluage, la force appliquée est maintenue constante. Pour une mesure d'indentation classique, on augmente la force jusqu'à atteindre une force maximale et on suit $F = f(P_d)$.

(a) Indentation classique et modèle de Hertz Sur la figure 1.16(a), un indenteur sphérique de rayon R_{indent} appuie avec une force F sur un matériau élastique de module d'Young E et de coefficient de Poisson ν, représenté par le ressort. La relation entre la profondeur de pénétration Pd et la force appliquée donne le module élastique ([64] page 3, équation (1.7)) :

$$F = \frac{4}{3}\frac{E}{1-\nu^2}\sqrt{R_{indent}}P_d^{\frac{3}{2}} \tag{1.42}$$

Le coefficient de Poisson de nos matériaux vaut $\nu = 0,2$ [65]. E est le paramètre d'ajustement.

Les 2 cas ci-dessous (cas (b) et (c)) sont valables pour des essais de fluage. On augmente la force F jusqu'à atteindre la force maximale souhaitée F_{max} puis on la maintient.

(b) Modèle de Kelvin-Voigt (figure 1.16(b)) Dans le cas d'un essai de fluage (figure 1.16(b)), la profondeur de pénétration de l'indenteur P_d est reliée à la force appliquée F_{max} par :

$$P_d^{\frac{3}{2}}(t) = \frac{3F_{max}}{4\sqrt{R_{indent}}}\left[\frac{1}{E}(1 - e^{-\frac{Et}{\eta}})\right] \tag{1.43}$$

(c) Modèle généralisé de Zener (figure 1.16(c)) Il relie la profondeur de pénétration P_d de l'indenteur à la force appliquée F par ([64] page 139, équation (7.35)) :

$$P_d^{\frac{3}{2}}(t) = \frac{3F_{max}}{4\sqrt{R_{indent}}}\left[\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}(1 - e^{-\frac{E_2 t}{\eta}})\right] \tag{1.44}$$

A $t = 0s$, l'équation (1.44) devient :

$$P_d^{\frac{3}{2}}(t = 0s) = \frac{3F_{max}}{4\sqrt{R_{indent}}}\frac{1}{E_1} \tag{1.45}$$

Il est alors possible de déterminer le module élastique E_1 à partir de la profondeur de pénétration initiale. Le second module élastique E_2 et la viscosité η sont déterminés par ajustement de l'équation (1.44) et des mesures.

Le modèle de Kelvin-Voigt nous donne alors l'équation (1.43), avec 2 paramètres d'ajustement E et η. Avec les fragments imprégnés, nous utiliserons plutôt le modèle de Zener. On a alors l'équation (1.44) avec 3 paramètres ajustables E_1, E_2 et η. La détermination des 3 paramètres sera expliquée dans le chapitre 5.

1.4.4.3 Poroélasticité

Puisque l'élasticité linéaire ne prend pas en compte la physique des déformations d'un système multi-phasique, en 1941, M.A. Biot [54] proposa une théorie combinant les déformations d'un squelette solide élastique, avec le transport et l'écoulement d'une phase liquide. En effet, il y a interaction entre l'écoulement du fluide et la déformation du réseau solide. Tout cela va générer des contraintes et des déformations qui se développent dans le matériau. La théorie de la poroélasticité, développée par M.A. Biot permet donc de décrire le comportement mécanique d'un réseau poreux déformable, contenant un fluide. Cette théorie est utilisée dans notre étude du séchage de dispersions colloïdales, notamment pour déterminer les contraintes développées au cours de leur séchage.

Comme déjà vu, dans l'état gel, la distribution de la pression dans les pores liquides satisfait l'équation de diffusion (3.9) :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \tag{1.46}$$

où D_p est également appelée coefficient de consolidation.

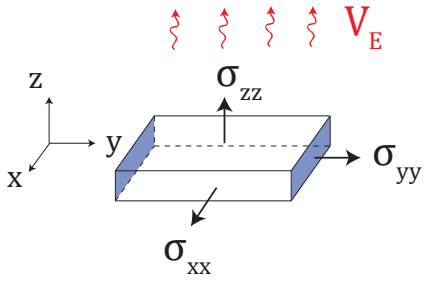


FIGURE 1.17 – Contraintes normales induites suite au séchage. V_E : vitesse d'évaporation.

Les contraintes de séchage dans le matériau s'écrivent alors (figure 1.17) :

$$\sigma_{xx}(z,t) = \sigma_{yy}(z,t) = \frac{1-2\nu}{1-\nu}(p_0 - p(z,t)) \tag{1.47}$$

avec ν, le coefficient de Poisson du matériau ; p_0, la pression initiale correspondant à un matériau soumis à aucune contrainte extérieure et $p(z,t)$, la pression locale dans un pore liquide, à l'instant t et à la profondeur z dans la couche poreuse. Pour des films minces, $\sigma_{xx} >> \sigma_{zz}$ et $\sigma_{yy} >> \sigma_{zz}$.

Cette expression va nous permettre d'exprimer la contrainte de séchage, moyennée sur l'épaisseur d'une couche pour comprendre par exemple certaines caractéristiques des réseaux de craquelures.

Chapitre 2

Structure des dispersions colloïdales au cours du séchage par réflectivité de neutrons et diffusion de neutrons aux petits angles

Sommaire

2.1 Introduction 74
2.2 Structure en surface d'une dispersion en cours de séchage : étude par réflectivité de neutrons 78
2.2.1 Réflectivité de neutrons 78
2.2.2 Dispositif expérimental 80
2.2.3 Résultats de réflectivité des dispersions en consolidation 81
2.3 Structure en volume à différents états de consolidation : facteur de structure $S(Q)$ 98
2.3.1 Protocole expérimental 98
2.3.2 Comparaison entre dispersion mère et dispersion diluée 98
2.3.3 Variations des spectres de diffusion au cours du séchage 99
2.3.4 Facteur de structure et modèle de Hayter MSA . . . 101
2.3.5 Distance caractéristique entre particules en cours de consolidation 105
2.4 Résumé du chapitre 109

2.1 Introduction

Le séchage de colloïdes est un phénomène très étudié pour de nombreuses applications industrielles [66] : le séchage de peintures ou de gouttes d'encre pour l'imprimerie, l'atomisation agroalimentaire* ("spray drying") [67] ou encore l'assemblage colloïdal pour la fabrication de cristaux photoniques et de nouveaux matériaux [68], [69]. Le séchage de dispersions colloïdales fait intervenir la diffusion des particules, l'évaporation du solvant, les interactions entre particules, les interactions particules/substrat pouvant conduire à une grande variété de microstructures [70], [71], [72]. La compréhension des phénomènes impliqués lors du séchage est primordiale pour contrôler la microstructure, les propriétés optiques et mécaniques du film final.

De nombreux travaux ont été réalisés sur le **séchage de gouttes de nanofluides** [73], [74], [75], et sur le **séchage directionnel confiné** dont l'intérêt est de simplifier un séchage tridimensionnel (en volume ou "bulk drying") à un séchage bidimensionnel. De plus, ceci permet d'observer et de caractériser différents stades de consolidation sur une même expérience. Goehring *et al.* (2010) ont étudié le séchage directionnel de dispersions de particules de polystyrène et de silice. La solidification se fait en deux étapes : au départ, les particules ne se touchent pas, puis au fur et à mesure forment un réseau où des particules sont agrégées. Quatre fronts sont alors visibles : le front entre la phase liquide et la phase de transition liquide/solide où les particules commencent à s'ordonner ; le deuxième front séparant la phase de transition entre deux régions (particules qui s'ordonnent, et particules agrégées) ; le troisième front étant le front de propagation des craquelures ; enfin, le dernier front délimitant le gel colloïdal mouillé et le gel colloïdal solide sec. La phase située entre les deux premiers fronts peut être re-dispersée par ajout de solvant (réversibilité), ceci se comprend puisque les particules commencent à s'ordonner et ne sont pas encore dans un état d'agrégation irréversible. L'agrégation est le résultat de forces capillaires - qui rapprochent les particules jusqu'à leur contact - supérieures aux forces de répulsion électrostatique et aux forces de van der Waals [76]. Boulogne *et al.* (2014) ont utilisé la diffusion de rayons X et la diffusion de neutrons aux petits angles pour sonder la structure de dispersions de nanoparticules de silice, séchant dans une cellule de Hele-Shaw. Les trois dispersions de Ludox et une dispersion de Azko-Nobel (rayon de 46nm) sont dialysées (ajout de NaCl) et étudiées. Ils ont montré que le séchage directionnel induisait une anisotropie des contraintes, et donc des propriétés mécaniques et structurales [77].

La **transition sol/gel** a fait l'objet de nombreux travaux [66]. Dans l'état sol, la répulsion électrostatique domine sur la capillarité et les forces attractives de van der Waals. Puis la transition sol-gel apparaît lorsque les forces capillaires compensent les forces de répulsion électrostatique et les forces de van der Waals. En utilisant la diffusion de rayons X aux petits angles, Kim *et al.* (2013) ont pu caractériser in situ la transition sol/gel d'une

*. L'atomisation agroalimentaire consiste à déhydrater une dispersion colloïdale sous un flux d'air chaud pour obtenir une poudre anhydre.

dispersion de nanoparticules de silice. Ils déterminent l'évolution de la fraction volumique en particules et les interactions entre particules en fonction de la durée du séchage. Ils observent que la structure est de plus en plus ordonnée lorsque le liquide passe à un gel visqueux, et une agrégation est notable [78]. L'agrégation traduit le fait que les forces attractives dominent sur les forces de répulsion électrostatique. Le même effet a été observé par Bahadur *et al.* (2015) dans une autre géométrie : ils sèchent une goutte de dispersion colloïdale en lévitation pour éviter les effets de mouillage goutte/substrat, et du piégeage de la ligne de contact [79].

La **formation d'une peau ou croûte en surface** plus concentrée en particules, pendant le séchage est un phénomène hors d'équilibre que nous pouvons observer dans la vie quotidienne, par exemple lorsque l'on chauffe du lait, ou lors de la cuisson du pain. De nombreuses applications se font dans l'industrie des sols, dans les procédés de séchage de dispersions colloïdales, d'émulsions ou de solutions de polymères.

Okuzono *et al.* (2006) ont proposé un modèle numérique décrivant le critère d'apparition d'une peau et la prédiction de l'évolution temporelle de son épaisseur. La fraction volumique en particules est régie par une loi de diffusion, et ils distinguent un coefficient de diffusion constant pour la peau, d'un autre coefficient constant pour la dispersion en volume [80]. Style *et al.* (2010) ont développé un autre modèle plus complexe où le coefficient de diffusion n'est pas constant mais dépend des conditions aux limites [81], [82]. Dans un cas, le gel n'est soumis à aucune contrainte ; dans le second cas, il est soumis à des contraintes, ce qui conduit à des phénomènes de flambage [83] ou de fracturation de la peau [53]. Cette peau peut donc être à l'origine de fortes contraintes, initiant la formation de craquelures pour des matériaux fragiles.

Leng (2010) a observé la formation d'une croûte à l'interface d'une goutte de dispersion colloïdale confinée entre deux lames de verre et l'air, et une instabilité de flambage au cours du séchage. Cette instabilité est reliée aux propriétés mécaniques de la croûte et à l'évaporation du solvant à travers cette peau poreuse. Il souligne que cette peau influence la structure finale [84]. Avec une géométrie similaire, Boulogne *et al.* (2013) ont montré que l'invagination de la goutte était un phénomène générique pour les dispersions colloïdales. La forme finale leur permis de déterminer l'épaisseur critique de la croûte qui induit le flambage [85].

Concernant les propriétés mécaniques, dès les années 90, Brinker et Scherer ont résumé la phénoménologie du séchage de dispersions colloïdales par évaporation. Ils ont évalué également les **contraintes dues au séchage** dans l'épaisseur de la couche colloïdale, à l'origine de la formation des craquelures [53]. Dufresne *et al.* (2003) ont étudié un séchage directionnel par évaporation de dispersions colloïdales de particules de silice dont le rayon varie entre 6 et 26 nm. Ils ont montré que la dynamique de propagation des craquelures dépendait du front de compaction des particules [86]. Lee et Routh (2004) ont proposé un modèle basé sur l'origine hydrodynamique d'initiation des craquelures dans un film colloïdal liquide qui sèche, afin de prédire l'espacement de craquelures issues du séchage des particules de silice (30 nm et 40 nm)

et de polystyrène (180 à 460 nm) [87]. Russel (2011) décrit l'évolution des propriétés mécaniques pendant le séchage [88]. Des applications industrielles telle que l'impression à jet d'encre avec des particules colloïdales cherchent à éviter la formation de craquelures [89].

La structure finale dépend également de la vitesse d'évaporation. En effet, l'importance de la vitesse d'évaporation a été soulignée car elle va privilégier la transition désordre/ordre [90]. Récemment, les travaux de Piroird *et al.* (2016) ont montré que la vitesse de séchage influençait non seulement la dynamique de structuration mais aussi la structure finale du gel colloïdal consolidé. Ils ont étudié le séchage d'une dispersion non dialysée de Ludox-40 (particules de rayon de 12 nm) en sondant la structure par microscopie à force atomique en surface. Afin de caractériser la structure en volume, ils ont déterminé la fraction volumique en particules à partir de mesures de gravimétrie. En augmentant la vitesse de séchage, ils ont observé une transition désordre/ordre : plus le système sèche rapidement (taux d'hygrométrie RH = 10 %), plus les particules sont bien organisées (structure hexagonale compacte). Lorsque le système sèchait plus lentement (taux d'hygrométrie RH = 95 %), ils ont observé un empilement compact aléatoire. Le séchage lent favoriserait ainsi la formation d'agrégats, à l'origine d'une structure amorphe et d'une résistance à la fissuration [91].

Juillerat *et al.* (2006) avaient pour but de fabriquer des cristaux photoniques à partir de séchage de dispersions de nanoparticules de silice (rayon 20, 45 et 75 nm). Ils ont montré que la taille des particules influençait la structure finale : pour la plus petite taille, ils ont observé un empilement compact aléatoire et des structures cristallines pour les deux grandes tailles. Les interactions entre particules interviennent lors du séchage et font partie des paramètres déterminant la structure finale [92]. Pusey et al. (1986) [93] ont obtenu des gels colloïdaux très bien structurés par séchage de particules de PMMA (particules dures et répulsives).

Sibrant et Pauchard (2016) ont étudié l'effet des interactions entre particules sur les propriétés structurales et mécaniques finales. Ils ont mis en évidence que plus la salinité initiale des dispersions de silice était importante, plus les gels solides obtenus étaient poreux et la taille de pores était importante, et moins ils étaient élastiques [94]. Zhou *et al.* (2017) abordèrent le séchage d'un mélange de 2 tailles de particules, et ont discuté des interactions entre particules et de l'effet de la taille [95]. Fujita *et al.* (2015) ont réalisé des simulations numériques décrivant le séchage d'une dispersion sur un substrat, à l'échelle des particules [96].

Dans ce chapitre, nous déterminerons la structure in situ des dispersions colloïdales au cours du séchage, **proche de l'interface dispersion/air par réflectivité de neutrons**. Nos travaux sont originaux de par la géométrie utilisée : la dispersion sèche à l'air, sur un substrat (séchage tridimensionnel, en volume) ; et d'autre part, parce qu'il existe peu de travaux expérimentaux sur la formation et la structure en surface d'une dispersion colloïdale.

La région de surface suscite un intérêt puisqu'elle est directement en contact avec l'air, et constitue le lieu de formation de la peau et la première région

soumise à des contraintes et à des déformations initiant des craquelures. Le but de ce chapitre est d'essayer de suivre la formation et la structure de la peau au cours de la consolidation des dispersions colloïdales. Lorsque l'air pénètrera dans les pores de cette peau, les contraintes développées deviendront maximales et initieront de futures craquelures. Une partie complémentaire aux mesures de réflectivité traitera la **structure en volume, déterminée par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)**, cette technique permettra de suivre le séchage jusqu'à la fin.

Trois dispersions proviennent de Sigma-Aldrich : Ludox SM-30, Ludox HS-40, et Ludox TM-50. La dernière dispersion est fournie par Merck : c'est le Klebosol 50R50. La **taille** et la **polydispersité des particules de silice** ont été déterminées par diffusion de neutrons aux petits angles (voir Table 2.1). L'annexe B détaille le protocole expérimental et l'exploitation des résultats. Le formalisme de diffusion de neutrons aux petits angles est abordé dans l'annexe A.

Dispersion	**Fournisseur**	**Lot**	$\phi_{SiO_2,m}$ (%)	a_f (Å)	a **DNPA** (Å)	**Polydispersité DNPA** (%)
Ludox SM-30	Sigma-Aldrich	1	30	50	47,6	0,21
Ludox SM-30	Sigma-Aldrich	2	30	50	44,5	0,2
Ludox HS-40	Sigma-Aldrich	1	40	80	78,6	0,16
Ludox HS-40	Sigma-Aldrich	2	40	80	64,8	0,2
Ludox TM-50	Sigma-Aldrich	1	50	130	125,8	0,135
Ludox TM-50	Sigma-Aldrich	2	50	130	119,5	0,12
Klebosol 50R50	Merck	—	50	400	378	0,14

TABLE 2.1 – Dispersions colloïdales étudiées : fraction massique en particules $\phi_{SiO_2,m}$ et rayon a_f donnés par le fournisseur. Rayons expérimentaux des particules a et polydispersité expérimentale, déterminés par DNPA, à partir des facteurs de formes des dispersions diluées.

2.2 Structure en surface d'une dispersion en cours de séchage : étude par réflectivité de neutrons

2.2.1 Réflectivité de neutrons

La réflectivité de neutrons est une technique de surface, qui renseigne sur la structure verticale (i.e. l'épaisseur des couches d'un échantillon) et la composition chimique de couches interfaciales. Tout type d'interface (solide/air, solide/liquide, liquide/air) peut-être sondé, c'est donc une technique utilisée pour de nombreux domaines d'applications. Des couches minces solides, ou des superpositions de couches métalliques peuvent être caractérisées ainsi que des propriétés magnétiques de surface. La réflectivité de neutrons est aussi très utilisée en matière molle pour étudier des polymères aux interfaces ou des interactions entre polymères et surfactants [97], ou encore des systèmes composés de polymères et de nanoparticules [98]. Les tailles caractéristiques sondées s'étendent de 3 à 2000 Å.

2.2.1.1 Indice de réfraction neutronique

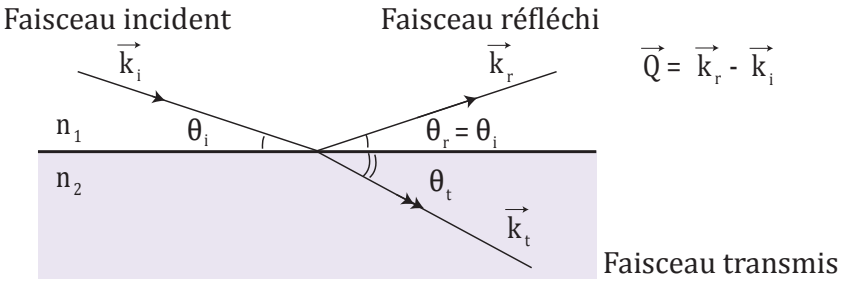


FIGURE 2.1 – Interface entre deux milieux d'indice de réfraction neutronique n_1 et n_2. Le faisceau incident a un vecteur d'onde $\vec{k_i}$ et arrive sur la surface avec un angle θ_i. Il est réfléchi dans la direction $\vec{k_r}$, avec un angle $\theta_r = \theta_i$. $\vec{k_t}$ est le vecteur d'onde réfracté faisant un angle θ_t avec l'interface. $\vec{Q}$ est le vecteur d'onde de diffusion ou vecteur d'onde de transfert.

Le vecteur d'onde de diffusion ou vecteur d'onde de transfert $\vec{Q}$ est défini par $\vec{Q} = \vec{k_r} - \vec{k_i}$ (voir figure 2.1). Sa norme dépend de la longueur d'onde du neutron, λ et de l'angle d'incidence rasant θ_i :

$$Q = ||\vec{Q}|| = 2||\vec{k_i}|| = \frac{4\pi \sin(\theta_i)}{\lambda} \tag{2.1}$$

L'indice de réfraction neutronique est défini comme le rapport des vecteurs d'onde dans le matériau et dans le vide :

$$n = \frac{k_t}{k_i} \tag{2.2}$$

où $k_i = (2\pi/\lambda)\sin\theta_i$ est la norme du vecteur d'onde incident et $k_t = \sqrt{{k_i}^2 - 4\pi Nb}$, celle du vecteur d'onde transmis dans le milieu. Nb est

la densité de longueur de diffusion du milieu, et s'exprime en $Å^{-2}$ (représentée par ρ en diffusion de neutrons aux petits angles). b est la longueur de diffusion cohérente *. N est la densité du numéro atomique s'exprimant en $Å^{-3}$.

Pour un matériau non magnétique et en négligeant l'absorption, l'indice de réfraction neutronique se réécrit ainsi :

$$n(\lambda) \approx 1 - \frac{\lambda^2 N b}{2\pi} \tag{2.3}$$

La densité de longueur de diffusion du milieu se calcule en fonction des espèces i composant l'échantillon :

$$Nb = \sum_i b_i d_i = N_A \sum_i b_i \frac{\rho_i}{M_i} \tag{2.4}$$

où b_i est la longueur de diffusion, d_i est la densité de l'atome i (nombre d'atomes par unité de volume), N_A est le nombre d'Avogadro, ρ_i est la masse volumique de l'atome i et M_i, sa masse molaire.

La réflectivité est gouvernée par la loi de Snell-Descartes comme pour la lumière (figure 2.1) :

$$n_1 \cos(\theta_i) = n_2 \cos(\theta_t) \tag{2.5}$$

L'air a pour indice neutronique $n_{air} = 1$. Pour la plupart des matériaux, $b > 0$ donc $n < 1$. Par conséquent, pour un faisceau arrivant de l'air, il existe un angle critique θ_c pour lequel lorsque $\theta_i < \theta_c$, il y ait réflexion totale. Pour un angle faible, $\theta_c = \lambda\sqrt{\frac{Nb}{\pi}}$. Le vecteur de diffusion critique pour avoir une réflexion totale vaut : $Q_c = \frac{4\pi \sin(\theta_c)}{\lambda} = 4\sqrt{\pi N b}$.

2.2.1.2 Réflectivité de Fresnel

A l'interface avec un substrat homogène où aucune couche n'est adsorbée, la réflectivité spéculaire (i.e. réflexion élastique) de cette interface idéale est appelée **réflectivité de Fresnel**, R_F et est définie par :

$$R_F(k) = \left[\frac{k_{z,air} - k_{z,substrat}}{k_{z,air} + k_{z,substrat}}\right]^2 \tag{2.6}$$

et $k_{z,substrat} = k_{z,air} - k_c$. **$\vec{k_c}$ est le vecteur d'onde critique tel que $R = 1$ (réflexion totale) si $\vec{k} < \vec{k_c}$ et $R < 1$ si $\vec{k} > \vec{k_c}$** (voir figure 2.2).

*. La longueur de diffusion d'un l'atome a la dimension d'une longueur et caractérise la portée des interactions entre le rayonnement et l'atome. Elle dépend donc de l'atome et de ses isotopes.

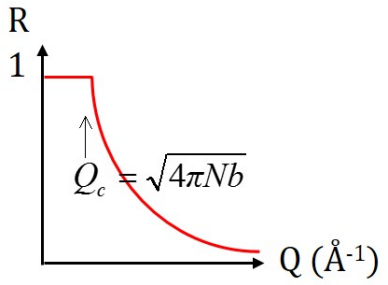


FIGURE 2.2 – Profil de réflectivité caractéristique d'un milieu homogène (courbe de Fresnel). La réflectivité totale donne un plateau $R = 1$ pour $Q < Q_c$.

En présence d'une couche en surface, la réflectivité R s'écarte de la réflectivité de Fresnel, R_F mais peut-être reliée à cette dernière par :

$$\frac{R(k)}{R_F(k)} = \left(\int \rho'(z) \exp(2ikz) dz \right)^2 \tag{2.7}$$

avec $\rho'(z)$, le gradient de densité de longueur de diffusion qui s'exprime en $Å^{-2}$.

2.2.2 Dispositif expérimental

Le réflectomètre Hermès est un spectromètre à temps de vol (figure 2.3) situé dans le réacteur Orphée (CEA Saclay). Le faisceau incident sortant du guide est polychromatique. Le chopper permet de sélectionner une gamme de longueurs d'onde ($\lambda \sim 3 - 28$ Å), puis le faisceau est collimaté à travers un collimateur. Un miroir permet d'incliner le faisceau incident d'un angle rasant θ_i arrivant sur la surface de l'échantillon. Un détecteur placé au même angle $\theta_r = \theta_i$ par rapport à la surface de l'échantillon, recueille le faisceau réfléchi par la surface. L'acquisition des spectres se fait en fonction de $Q(\lambda) = 4\pi \sin\theta_i / \lambda$, puisque θ_i est fixe et queλ varie. L'intensité du faisceau réfléchi est directement liée aux interactions entre les neutrons et la matière, et donne une information sur la structure du matériau, dans la direction normale à la surface, et au voisinage de cette dernière.

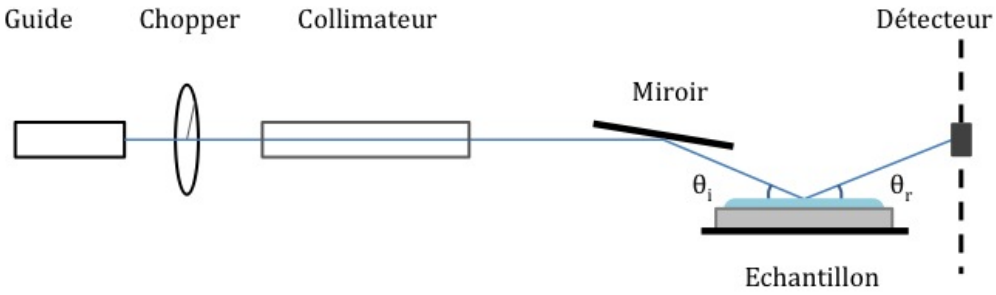


FIGURE 2.3 – Principe du réflectomètre Hermès (LLB, réacteur Orphée, CEA Saclay).

Nous avons choisi de travailler avec un angle incident rasant de 0,67°. Cet angle est inférieur à l'angle critique θ_c de nos dispersions et permet d'avoir une gamme de $Q = \frac{4\pi \sin\theta_i}{\lambda} = 2||\vec{k_i}||$ avec un plateau de réflectivité totale. Ce plateau de réflectivité permet de normaliser la courbe. De plus, la valeur mesurée du vecteur d'onde critique Q_c permet de déduire la densité de longueur de diffusion Nb de l'échantillon : $Q_c = 4\sqrt{\pi Nb}$ où Nb dépend de la fraction volumique en silice. Les dispersions colloïdales sont contenues dans une cellule en téflon (de dimensions : $93 \times 36 \times 2\ mm^3$), et un volume $\sim 12,5\ mL$ est déposé afin d'avoir une surface convexe et plane. Le temps d'acquisition est de 1h par spectre.

2.2.3 Résultats de réflectivité des dispersions en consolidation

2.2.3.1 Dispersion en équilibre : sans évaporation

La dispersion colloïdale est mise dans une enceinte hermétique avec des fenêtres en quartz pour laisser passer le faisceau incident et réfléchi : il n'y a alors pas d'évaporation. Les particules étant chargées identiquement, nous ne nous attendons pas à ce qu'il y ait adsorption des particules à la surface. Regardons les courbes de réflectivité des dispersions en l'absence d'évaporation (figure 2.4).

Le choix de représenter le logarithme de la réflectivité en fonction de l'inverse du vecteur de diffusion $1/Q$ permet de dilater la partie de la courbe à petits vecteurs de diffusion. Rappelons que ce vecteur de diffusion dépend de l'angle d'incidence θ_i et de la longueur d'onde λ : $Q = \frac{4\pi \sin(\theta_i)}{\lambda}$. Ainsi, la grandeur $1/Q$ est proportionnelle à la longueur d'onde λ.

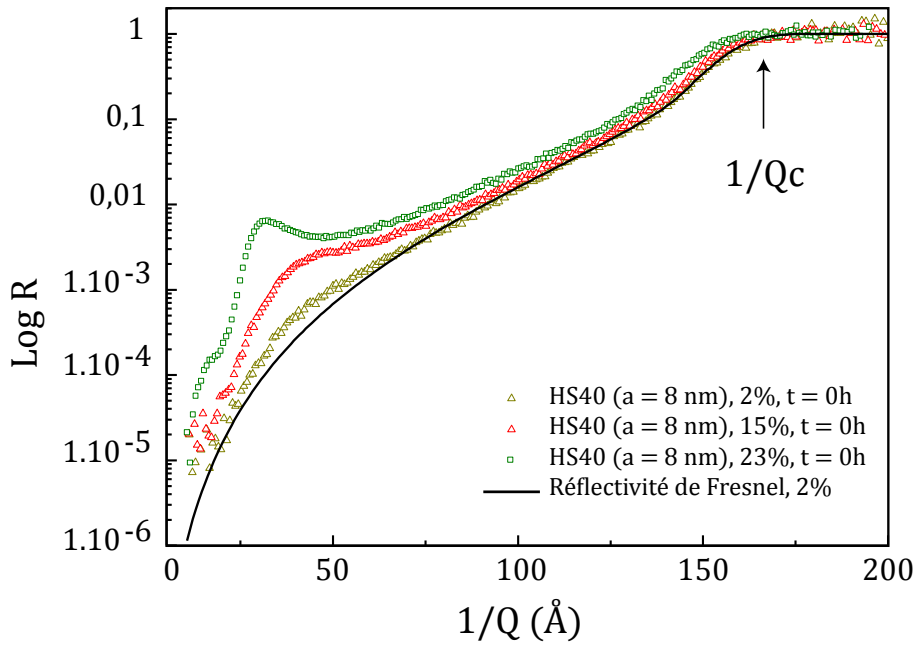
Effet de la concentration

La figure 2.4(a) montre les courbes de réflectivité d'une dispersion colloïdale de Ludox HS-40 de différentes concentrations initiales. Trois informations principales peuvent être tirées de ces courbes sans évaporation.

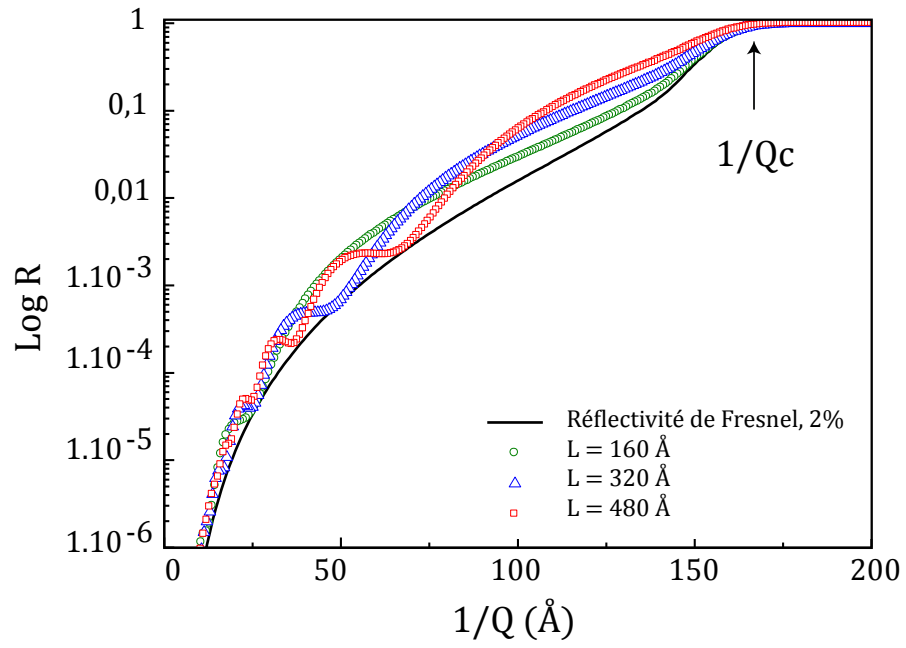
1. Dans les 3 cas, la réflectivité décroit de manière monotone sur une grande gamme de $1/Q$ du spectre. Elle a une forme similaire à celle de la courbe de Fresnel (courbe noire) et ne présente donc pas de signature de présence d'une couche à l'interface.
2. Quand la concentration augmente, le vecteur de diffusion critique de la réflexion totale Q_c se déplace vers une plus grande valeur. En effet, Q_c est lié à la concentration en silice :

$$Q_c = 4\sqrt{\pi Nb} \tag{2.8}$$

avec Nb, la densité de longueur de diffusion moyenne de la dispersion colloïdale :



(a)



(b)

FIGURE 2.4 – R en fonction de l'inverse du vecteur de diffusion $1/Q$ en l'absence d'évaporation. (a) Courbes expérimentales pour différentes fractions volumiques de SiO_2 de Ludox HS-40 ($a = 8\ nm$). Ces courbes épousent bien la courbe de réflectivité de Fresnel (noire) : il n'y a pas de couche interfaciale. (b) Courbes de réflectivité théoriques pour une couche d'épaisseur 160 Å, 320 Å et 480 Å (fraction volumique de SiO_2 calculée et fixée à 10 %). Elles dévient de la courbe de réflectivité de Fresnel pour un milieu homogène.

$$Nb = \phi_{SiO_2} Nb(SiO_2) + (1 - \phi_{SiO_2}) Nb(solvant) \tag{2.9}$$

où ϕ_{SiO_2} est la fraction volumique en particules, $Nb(SiO_2)$ est la densité de longueur de diffusion de la silice, et $Nb(solvant)$, la densité de longueur de diffusion du solvant.

3. Autour de $1/Q \sim 50$ Å, les courbes expérimentales s'éloignent de la courbe de Fresnel et une bosse est visible. La **position et l'intensité de la bosse dépendent de la concentration en particules** : plus la dispersion est concentrée, plus la bosse se déplace vers les petites valeurs de $1/Q$ (donc vers les grandes valeurs de Q) et s'intensifie.

Donc les courbes ne montrent pas de signature de la présence d'une couche interfaciale. En présence d'une couche interfaciale, les courbes de réflectivité dévient de manière importante de la courbe de Fresnel, sur toute la gamme de Q (figure 2.4(b)).

Effet de la taille des particules

La figure 2.5 montre les courbes expérimentales de réflectivité pour les 3 dispersions de Ludox contenant 15% de particules de silice, sans évaporation. Les courbes expérimentales se superposent en grande partie avec la courbe de Fresnel (en noire), comme sur la figure précédente. Elles ont un même plateau de réflectivité totale (la flèche noire indique le début du plateau) et un vecteur de diffusion Q_c identique puisqu'elles sont diluées à la même concentration ($\phi_{SiO_2} = 15\%$) et que $Q_c \propto \phi_{SiO_2}$ (voir équations (2.8) et (2.9)). Les trois dispersions présentent en plus, une bosse dans la région 25 Å $< 1/Q <$ 50 Å.

Nous attribuons cette bosse au signal de diffusion par les particules situées près de la surface (insert de la figure 2.7). La position du pic Q_{pic} donne une information sur une distance caractéristique entre particules : $L_p = \frac{2\pi}{Q_{pic}}$. Plus les particules sont grandes, plus le signal de diffusion est intense. Plus la dispersion est concentrée, plus Q_{pic} se déplace vers les grandes valeurs de Q, et plus la distance caractéristique entre particules $L_p = \frac{2\pi}{Q_{pic}}$ diminue. A contrario, moins la dispersion est concentrée, plus Q_{pic} se déplace vers les petites valeurs de Q, et plus L_p augmente.

Donc pour une dispersion en équilibre (sans évaporation), les mesures de réflectivité nous informent qu'il n'y a pas de couches adsorbées à l'interface ; et les courbes de réflectivité suivent, sur une grande gamme de Q, la courbe de Fresnel. Par contre, nous observons un pic de structure qui s'ajoute à la courbe de réflectivité. Nous attribuons ce pic à un pic de diffusion des particules dans la région proche de l'interface. Ce pic de structure donne une information sur une distance caractéristique entre particules et nous servira à étudier l'organisation des particules à l'interface lors du séchage.

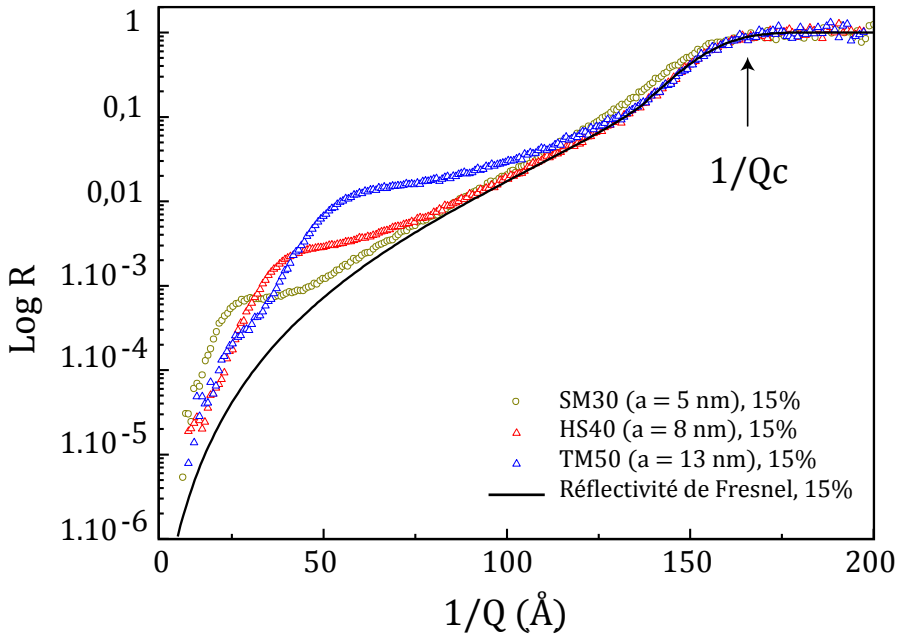


FIGURE 2.5 – Courbes expérimentales de réflectivité sans évaporation pour différentes tailles de particules à fraction volumique en SiO_2 fixe ($\phi_{SiO_2} = 15\%$). La courbe noire représente la courbe de réflectivité de Fresnel, qui traduit un milieu homogène à la surface. La flèche noire indique le début du plateau de réflectivité totale $1/Q_c$.

2.2.3.2 Dispersions au cours du séchage : avec évaporation

Afin de prédire si une peau se forme en surface d'une dispersion colloïdale d'épaisseur h_{disp}, nous calculons le nombre de Péclet, qui compare l'effet de la diffusion brownienne des particules à l'advection due à l'évaporation du solvant :

$$Pe(h_{disp}) = \frac{t_{diff}}{t_{adv}} = \frac{h_{disp}^2/D}{h_{disp}/V_E} = \frac{V_E h_{disp}}{D} \tag{2.10}$$

où V_E est la vitesse d'évaporation du solvant ; et $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{eau} a}$ le coefficient de diffusion des particules défini par la relation de Stokes-Einstein, avec $k_B = 1,23.10^{-23}\ J.K^{-1}$, la constante de Boltzmann ; T, la température ; η_{eau}, la viscosité dynamique de l'eau et a le rayon des particules.

Dans notre cas, nous supposons que la vitesse d'évaporation est constante et $V_E \sim 1.10^{-7}\ m.s^{-1}$ car l'air ambiant était très sec, $RH \sim 20\% - 30\%$. L'épaisseur initiale h_{disp} de la dispersion est calculée par rapport à la géométrie utilisée : la cellule en téflon utilisée est de dimensions : $93 \times 36 \times 2\ mm^3$ et le volume initial introduit est de $12,5\ mL$.

Les quatre dispersions présentent un nombre de Péclet $Pe >> 1$ (Table 2.2), une peau se forme donc à la surface. Donc, en présence d'évaporation, on s'attend à une construction de profil de concentration en surface due à l'advection.

Système	a (nm)	D $(m^2.s^{-1})$	V_E $(m.s^{-1})$	h_{disp} (m)	Pe
Ludox SM-30	~ 5	$4,3.10^{-11}$	5.10^{-8}	$3,7.10^{-3}$	4
Ludox HS-40	~ 10	$2,7.10^{-11}$	5.10^{-8}	$3,7.10^{-3}$	7
Ludox TM-50	~ 26	$1,7.10^{-11}$	5.10^{-8}	$3,7.10^{-3}$	11
Klebosol 50R50	~ 40	$5,4.10^{-12}$	5.10^{-8}	$3,7.10^{-3}$	35
Ludox SM-30	~ 5	$4,3.10^{-11}$	1.10^{-7}	$3,7.10^{-3}$	9
Ludox HS-40	~ 10	$2,7.10^{-11}$	1.10^{-7}	$3,7.10^{-3}$	14
Ludox TM-50	~ 26	$1,7.10^{-11}$	1.10^{-7}	$3,7.10^{-3}$	23
Klebosol 50R50	~ 40	$5,4.10^{-12}$	1.10^{-7}	$3,7.10^{-3}$	70

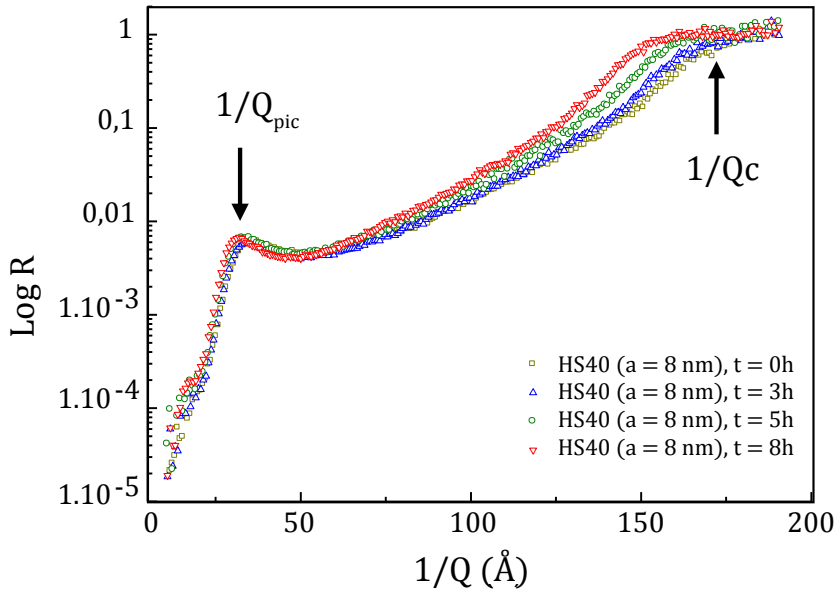
TABLE 2.2 – Nombre de Péclet Pe pour différentes dispersions (rayon a des nanoparticules) et pour différentes vitesses de séchage V_E. D est le coefficient de diffusion donnée par la relation de Stokes-Einstein, et h_{disp} est la hauteur initiale de la dispersion dans la cellule en téflon.

Ici, nous enlevons le couvercle de l'enceinte hermétique et nous laissons la dispersion colloïdale s'évaporer. L'acquisition des spectres se fait sur 1h, in situ, pendant l'évaporation. Les courbes présentées sur la figure 2.6 sont les courbes de réflectivité d'une dispersion de Ludox HS-40 (rayon des particules ~ 8 nm), au cours du séchage. Trois aspects importants sont à souligner :

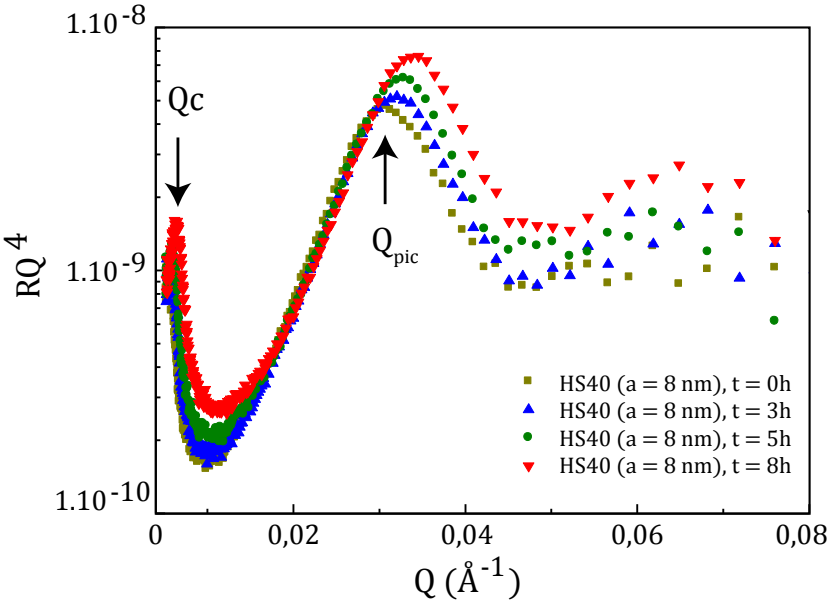
1. Ces courbes ressemblent à celles à l'équilibre présentées précédemment (figure 2.4), sans signature d'une couche distincte au voisinage de la surface.
2. Q_c correspondant au plateau de réflectivité totale, se déplace vers des plus grandes valeurs lorsque la concentration augmente.
3. Au cours de la consolidation, le pic de diffusion se déplace vers les plus grands Q, L_p diminue donc les particules se rapprochent les unes des autres.

Afin de mieux visualiser le pic de diffusion autour de $1/Q \approx 33$ Å, nous retraçons la figure 2.6(a) de manière plus classique : $RQ^4 = f(Q)$ (figure 2.6(b)). Cette représentation a pour but d'accentuer le pic de diffusion. Le premier pic autour de $Q \sim 0,005$ Å correspond au pic de réflectivité totale : en effet, lorsque $Q < Q_c$, la réflectivité est totale $R = 1$ et $RQ^4 \sim Q^4$. Puis pour $Q > Q_c$, $R < 1$ donc le signal RQ^4 décroit en fonction des Q croissants.

Déduisons de ce graphe la nature du pic autour de $Q \sim 0,03$ Å^{-1}, que nous attribuons à la diffusion. Son intensité est supérieure à celle du pic de réflectivité totale situé à $Q_c \sim 0,005$ Å^{-1}, preuve qu'il ne s'agit pas d'un signal de réflectivité mais bien d'un **signal de diffusion dû aux particules situées dans la région de la surface**. Un vrai signal de réflectivité aura toujours une intensité plus faible que celle du pic de réflectivité totale. Donc dans ces expériences, nous n'observons pas un signal de couche distincte et c'est le signal de diffusion qui domine.



(a)



(b)

FIGURE 2.6 – Spectres de réflectivité d'une dispersion de Ludox HS-40 ($a \sim 8\ nm$) au cours du séchage. (a) $Log(R) = f(1/Q)$. Lors du séchage, le plateau de réflectivité totale $1/Q_c$ se déplace vers les petites valeurs de $1/Q$: la fraction volumique en particules augmente. De plus, un pic de diffusion $1/Q \approx 33$ Å est présent et se déplace également vers les petits $1/Q$. (b) La représentation $RQ^4 = f(Q)$ permet de mieux voir le pic de diffusion, qui se déplace en fonction du temps de séchage. Son intensité est plus grande que celle du pic de réflectivité totale, ce qui confirme qu'il s'agit effectivement d'un signal de diffusion et non de réflectivité.

Notons que si l'on soustrait la courbe de réflectivité par un spectre obtenu en position hors spéculaire (en plaçant le détecteur hors de la position de réflectivité à $\theta_r \neq \theta_i$), la bosse est éliminée et la courbe de réflectivité rejoint celle de Fresnel (voir figure 2.7).

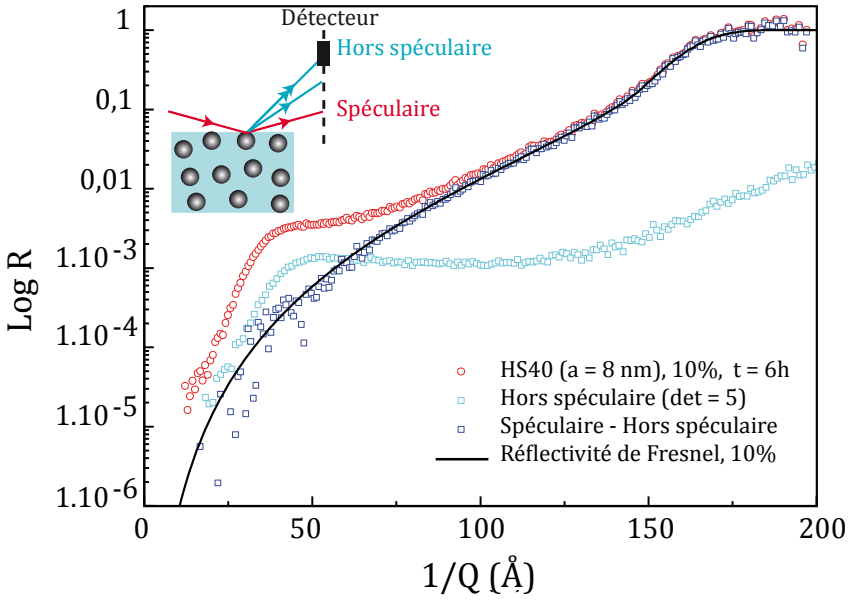


FIGURE 2.7 – La réflectivité spéculaire (courbe rouge) contient une partie de la diffusion hors spéculaire (courbe bleue). En soustrayant le signal hors spéculaire ($\theta_r \neq \theta_i$) au spéculaire ($\theta_r = \theta_i$), la courbe rejoint la courbe de Fresnel (noire). Insert : Schéma montrant la diffusion spéculaire (rouge) et hors spéculaire (bleu) des neutrons par une particule proche de l'interface dispersion/air.

Le nombre de Péclet prédit la formation d'une peau à l'interface dispersions/air. Cependant, même avec évaporation, nous n'observons pas une couche distincte à la surface. Plusieurs raisons peuvent expliquer ceci : la peau se construit de manière continue conduisant à un profil mou (gradient d'indice neutronique faible) et donc nous n'observons pas une couche définie ayant un indice neutronique différent de celui en volume, et ce, dès 1h d'acquisition. De plus, pour des particules dont le rayon est de l'ordre de la dizaine de nanomètre, nous estimons l'épaisseur finale de la peau à une dizaine de microns : $d_{peau} = \frac{D}{V_E} \approx \frac{10^{-11}}{10^{-8}} \approx 10^{-5}m$ [81] (voir figure 2.8). Cette épaisseur de la peau est hors résolution de la réflectivité (~ 300 nm).

Bien que nous ne pouvons pas caractériser l'épaisseur de la peau, ces mesures nous permettent d'accéder à des informations importantes et originales sur l'organisation des particules dans cette région de l'interface, et ainsi de suivre l'initiation et l'évolution de la structure cette peau.

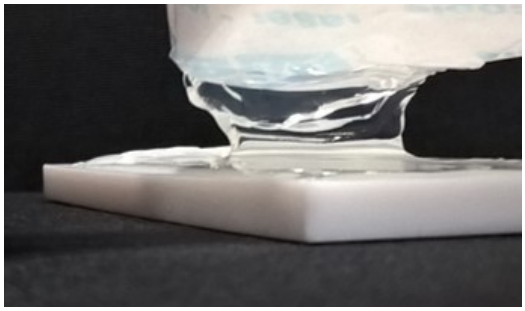


FIGURE 2.8 – Photo montrant une peau macroscopique pour une dispersion de Ludox TM-50 ($a \sim 13\ nm$), de concentration initiale $\phi_{SiO_2,i} = 0,37$, contenue dans la cellule en téflon, après 3h30min de séchage.

2.2.3.3 Transition bosse/pic au cours du séchage

Nous avons suivi l'évolution du pic de structure au cours du séchage. La figure 2.9 montre que ce pic de diffusion Q_{pic} (autour de $Q = 0,02$ Å^{-1}) se déplace aussi vers les grands Q et devient de plus en plus intense en fonction de l'avancée du séchage d'une dispersion de Ludox TM-50 ($a \sim 13\ nm$). Une transition bosse/pic est visible : le pic de structure devient de plus en plus intense et mieux défini. Cela signifie que le système est de mieux en mieux structuré.

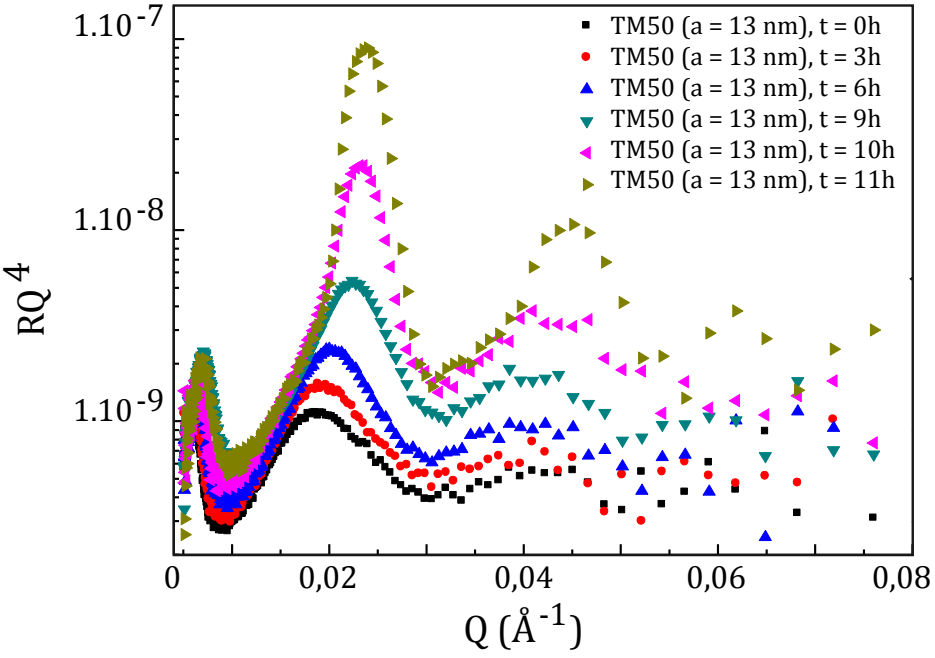


FIGURE 2.9 – Réflectivité RQ^4 en fonction du vecteur de diffusion Q du Ludox TM-50 ($a \sim 13\ nm$, $\phi_{SiO_2,i} = 0,17$) au cours du séchage (jusqu'à 11h). Le pic de diffusion se déplace aussi vers les grands Q, et devient plus intense et mieux défini au cours du séchage.

La position du pic donne une longueur caractéristique $L_p = 2\pi/Q_{pic}$. La figure 2.10 représente cette distance caractéristique entre particules en fonction du temps de séchage pour différentes concentrations initiales $\phi_{SiO_2,i}$ de la dispersion de Ludox TM-50. Lorsque la concentration augmente, les particules se rapprochent donc L_p décroît. La durée du séchage permet d'avoir un ordre de grandeur de l'avancée du séchage, cependant, elle dépend des conditions ambiantes et de la concentration initiale en particules. Nos mesures ont été faites à des températures comprises entre 22°C et 25°C et pour un taux d'humidité relative compris entre 30% et 50%. Nos mesures permettent d'avoir un **accès direct à la concentration des particules dans la région au voisinage de la surface, quelles que soient les conditions de séchage**. En effet, le vecteur d'onde critique de la réflexion totale $Q_c = 4\sqrt{\pi Nb}$ et $Nb = \phi_{SiO_2} Nb(SiO_2) + (1 - \phi_{SiO_2}) Nb(solvant)$. **Ceci nous permet de transposer le temps de séchage en fraction volumique de silice.** Nous pouvons donc tracer L_p en fonction de ϕ_{SiO_2}.

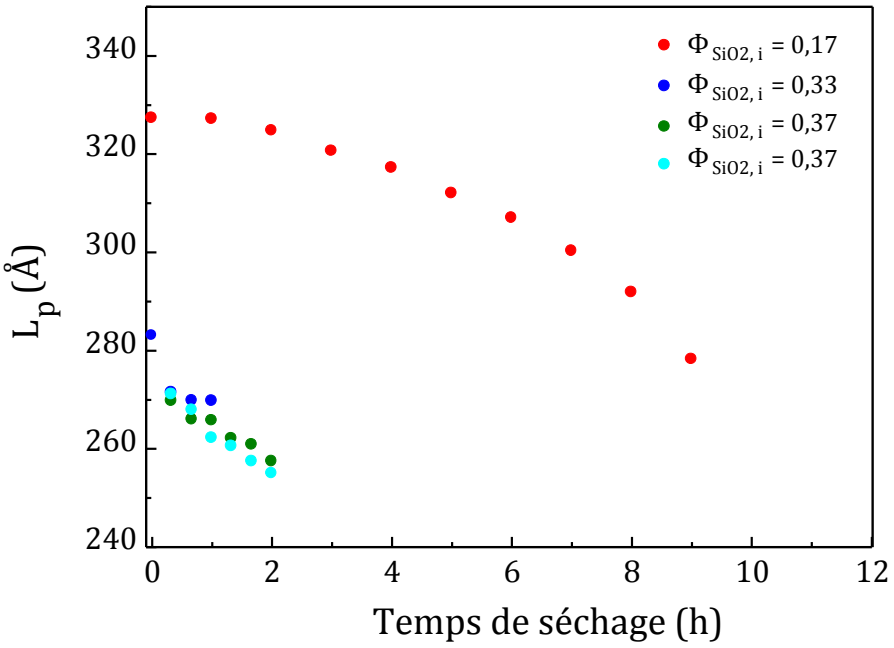


FIGURE 2.10 – Longueur caractéristique entre particules L_p en fonction du temps de séchage pour différentes concentrations de la dispersion de Ludox TM-50. Différentes couleurs : différentes concentrations initiales en SiO_2.

La figure 2.11(a) correspond au graphe de la figure 2.10 où le temps de séchage a été converti en fraction volumique ϕ_{SiO_2}. La distance caractéristique entre particules L_p décroît pendant le séchage du Ludox TM-50 ($a \sim 13\ nm$).

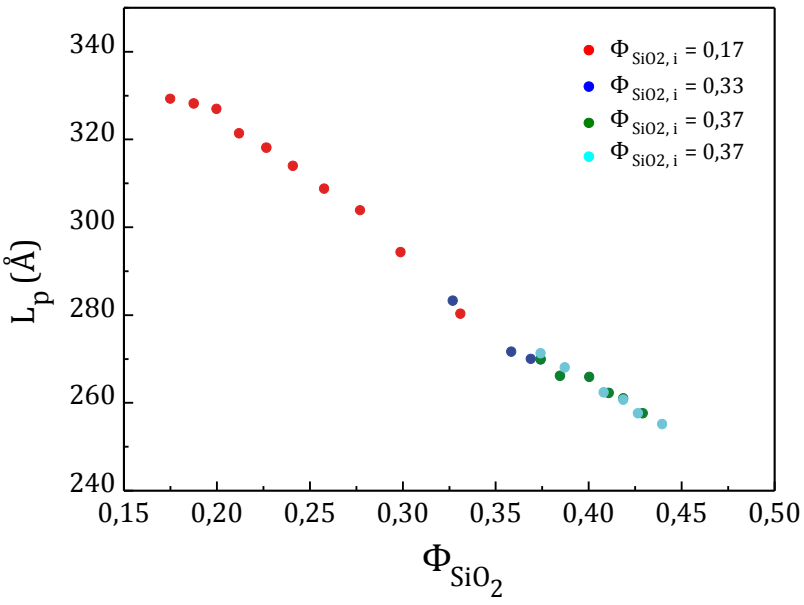
La figure 2.11(b) présente l'intensité du pic de diffusion I_{pic} en fonction de la fraction volumique en silice, ϕ_{SiO_2}. Elle augmente lentement au cours du séchage, puis, à partir de $\phi_{SiO_2} > 0,38$, il y a une transition bien nette : l'intensité augmente rapidement.* Cette concentration critique correspond à la transition sol/gel précurseur de la formation de la peau. L'intensité du pic continue d'augmenter, signe qu'il y a une structuration de mieux en mieux définie†. Enfin, lorsque $\phi_{SiO_2} \sim 0,42$, l'augmentation de l'intensité du pic ralentit, ce qui correspond à un début d'agrégation. En effet, l'agrégation conduit à un pic un peu moins bien défini, et moins intense comme observé pour la structuration en volume de colloïdes par diffusion de rayons X aux petits angles dans les travaux de Kim *et al.*(2013) [78], de Boulogne *et al.*(2014) [77], et de Bahadur *et al.*(2015) [79].

Sur la figure 2.11(a), au-delà de $\phi_{SiO_2} = 0,38$, les particules se rapprochent plus lentement que pour $\phi_{SiO_2} < 0,38$. En effet, plus le séchage est avancé, plus le système devient visqueux. Lorsque la concentration augmente, les particules sont proches, et une particules pourra moins changer de position puisque les positions voisines sont déjà occupées. Autour de $\phi_{SiO_2} = 0,38$, il y a un précurseur de formation de peau. C'est autour de cette région que se fait la transition sol/gel ; que la peau se formerait et conduirait à l'augmentation de contraintes, à l'origine de fissures. La longueur caractéristique correspondante est notée Lp et vaut 270 Å. Cette longueur est intéressante et est à relier avec la longueur caractéristique $l_{\sigma,max} \sim 2a$, qui sera présentée dans le chapitre 3 sur l'ouverture de craquelures. $l_{\sigma,max}$ rend compte de la concentration des contraintes sur une longueur de la taille des particules.

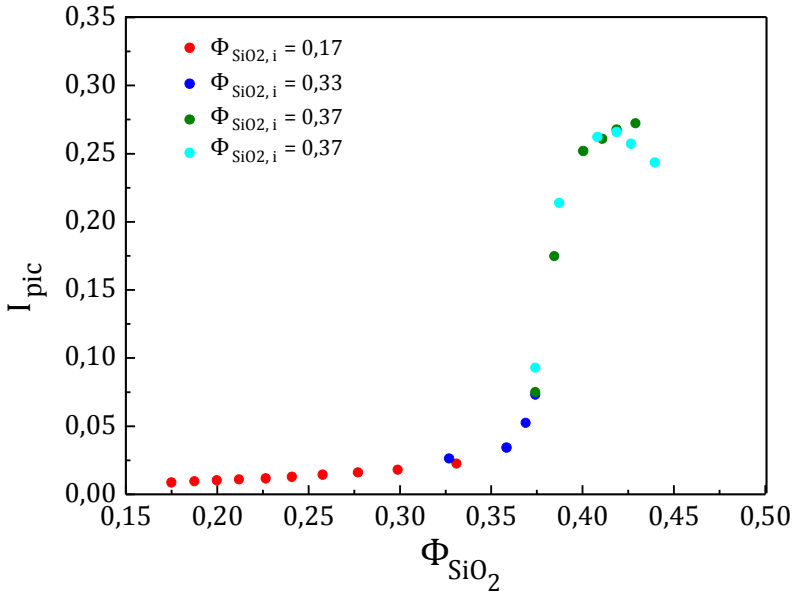
La fraction volumique maximale de nos expériences vaut $\sim 0,44$ car au-delà, la surface n'est plus plane : des stries apparaissent en surface, et la mesure n'est plus correcte. Ces stries témoignent des contraintes qui se développent au sein du gel visqueux, et vont initier les futures craquelures. La diffusion de neutrons aux petits angles permettra de sonder des fractions volumiques plus grandes, jusqu'à la fin du séchage.

∗. Pour une dispersion de sphères dures monodisperses, la fraction volumique en particules est de 0,52 pour qu'elles forment un réseau cristallin sans être au contact [82].

†. L'intensité traduit la densité de probabilité de trouver une particule à une position et à un instant précis (voir annexe A). Plus l'intensité est grande, plus le système est structuré.



(a)



(b)

FIGURE 2.11 – Séchage de dispersions de Ludox TM-50 de différentes concentrations initiales $\phi_{SiO_2,i}$. (a) Longueur caractéristique L_p en fonction de la fraction volumique en silice ϕ_{SiO_2}. (b) Intensité du pic de diffusion I_{pic} en fonction de la fraction volumique en silice ϕ_{SiO_2}. La transition entre dispersion liquide et gel colloïdal visqueux liquide se fait autour de $\phi_{SiO_2} \sim 0,38$, où l'intensité du pic de diffusion augmente très rapidement (transition indiquée par la ligne en pointillés). Vers $\phi_{SiO_2} \sim 0,42$, l'intensité du pic diminue à cause d'un début d'agrégation de particules. Différentes couleurs : différentes concentrations initiales en SiO_2.

2.2.3.4 Effet de la taille des particules

Sur la figure 2.12, nous avons tracé l'évolution de la distance caractéristique L_p entre particules, en fonction de la fraction volumique en silice pour les trois tailles de particules de Ludox, au cours de la consolidation.

Pour la plus grande taille de particules, $a \sim 13\ nm$ (Ludox TM-50), nous observons une transition entre une dispersion colloïdale liquide et un gel colloïdal visqueux vers $\phi_{SiO_2} \sim 0,38$. Cependant, pour les deux plus petites tailles de particules, $a \sim 5\ nm$ et $a \sim 8\ nm$ (Ludox SM-30 et HS-40 respectivement), cette transition n'a pas pu être observée car ces deux dispersions sont initialement moins concentrées que le Ludox TM-50, et nous sommes limités par les déformations de surface dans nos mesures puisqu'au cours du séchage, la surface éclairée devient de moins en moins convexe. Boulogne *et al.*(2014) ont montré que pour la dispersion de Ludox HS-40, la transition sol/gel se faisait vers une fraction volumique de 0,5 [77]. Ainsi, pour la plus petite taille, il est possible que la transition se fasse à une concentration plus importante.

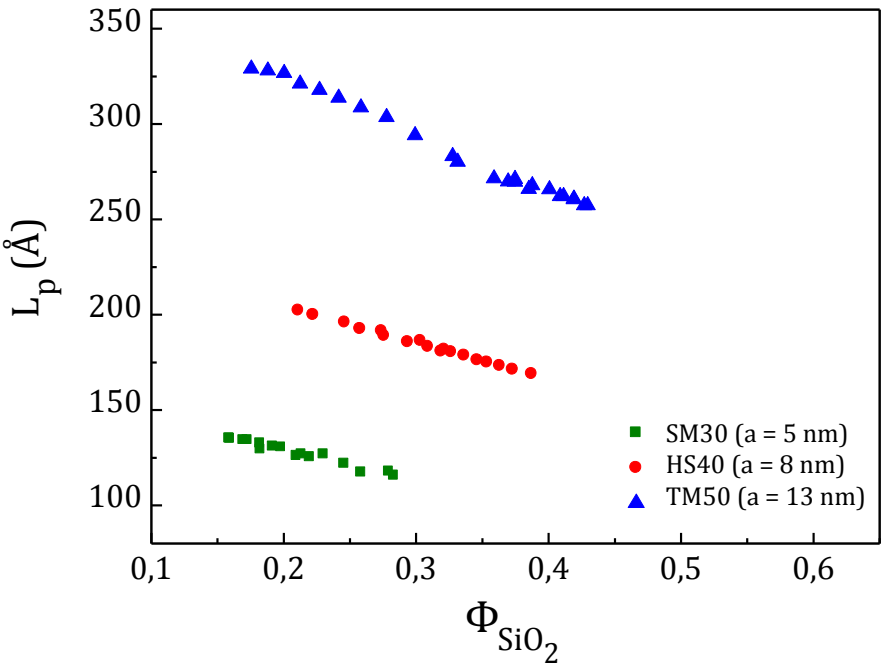


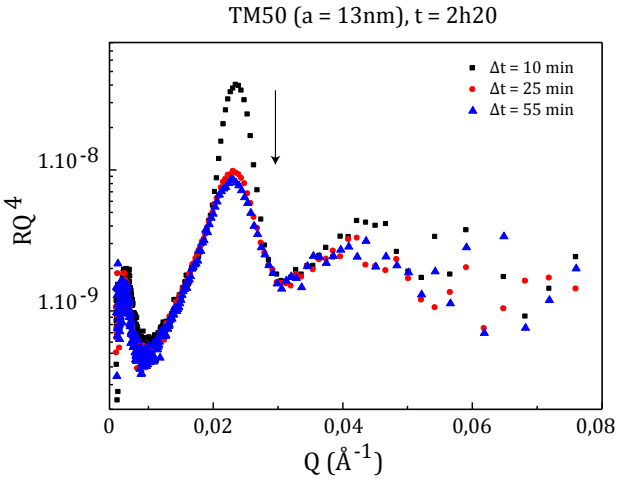
FIGURE 2.12 – Evolution de la longueur caractéristique entre particules en fonction de la fraction volumique au cours de la consolidation. Pour le Ludox TM-50 ($a = 12,6\ nm$), la transition entre la dispersion liquide vers un gel visqueux est observable autour de $\phi_{SiO_2} \sim 0,38$.

Nous venons de voir qu'au cours du séchage, la fraction volumique en particules augmentait, et donc la longueur caractéristique entre particules diminuait. La transition sol/gel liquide est intéressante car elle pourrait être précurseur de la formation de la peau. De plus, dans cette région, la mobilité des particules devient de plus en plus réduite : c'est ce que nous allons mettre en évidence lorsque l'évaporation est freinée.

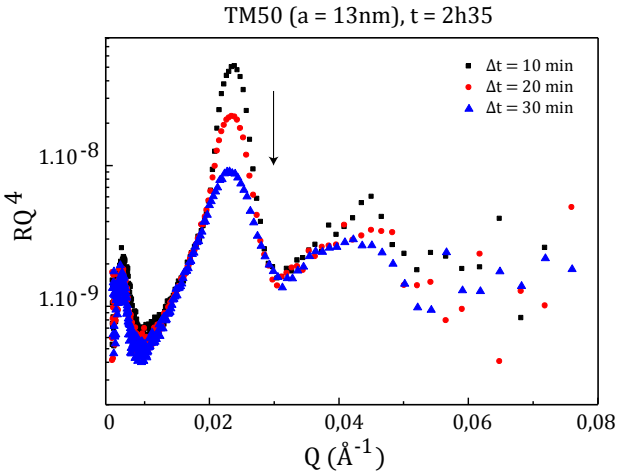
2.2.3.5 Réversibilité du pic de diffusion au cours du séchage

Lors de l'évaporation, deux mécanismes s'opposent : l'évaporation draine les particules depuis le volume vers l'interface dispersion/air. Et la pression osmotique fait que les particules, étant répulsives, veulent retourner "dans le volume". Nous souhaitons voir l'effet du freinage de l'évaporation sur la structuration du système.

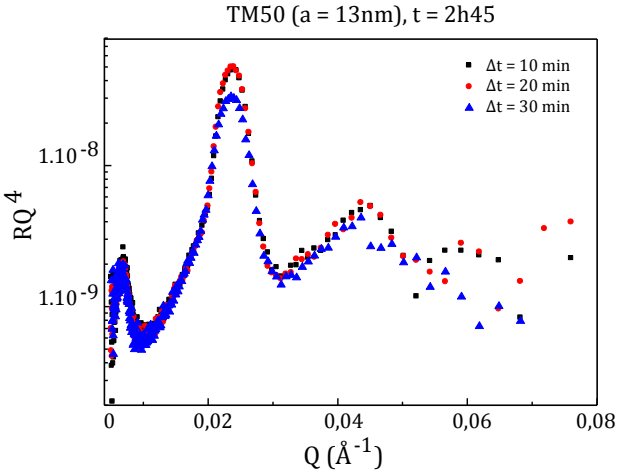
Pour la série de graphes ci-dessous (figure 2.13), il s'agit du séchage d'une même dispersion colloïdale de Ludox TM-50 ($a \sim 13nm$). Nous remettons le capot hermétique au-dessus de la dispersion afin de freiner l'évaporation, pour différents états du séchage. Une fois le capot ajouté, nous réalisons des comptages de 10 à 50 min. Ces graphes ont pour but de montrer que l'organisation de la structure devient moins réversible au cours du séchage. Lorsque la dispersion a été au contact avec l'air pendant 2h20 (figure 2.13(a)), nous voyons que les particules sont très mobiles et la réversibilité du pic de diffusion se fait très rapidement : le pic de diffusion, très intense de 10 min de comptage avec capot diminue en intensité dès 25 min de comptage. Plus la dispersion a été longtemps en contact avec l'air, moins la réversibilité se fait rapidement. Enfin, au bout de 3h de séchage (figure 2.13(d)), l'intensité du pic ne diminue pas, au contraire, il devient plus intense. En conclusion, plus les particules se concentrent, moins il est facile pour elles de revenir à une position d'équilibre en l'absence d'évaporation. Leur mobilité est donc réduite.



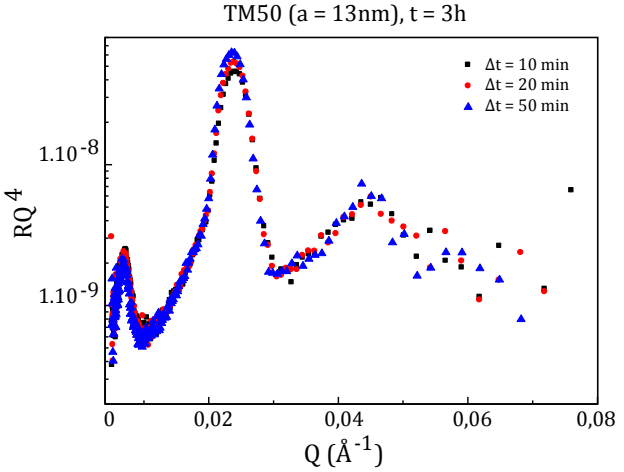
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 2.13 – Réversibilité pour différentes concentrations initiales de Ludox TM-50. L'évaporation est freinée en présence d'une enceinte autour de la dispersion colloïdale. (a) $\phi_{SiO_2,i} = 0,38$; (b) $\phi_{SiO_2,i} = 0,39$; (c) $\phi_{SiO_2,i} = 0,41$ et (d) $\phi_{SiO_2,i} = 0,42$. La flèche noire indique le sens de lecture.

Nous présentons la série de résultats précédents avec la position du pic de diffusion Q_{pic} en fonction du temps de séchage (figure 2.14(a)), pour différentes concentrations initiales ($\phi_{SiO_2,i} = 0,38$ et $\phi_{SiO_2,i} = 0,42$). Pour avoir un temps caractéristique de relaxation, les points expérimentaux sont ajustés avec une exponentielle décroissante de la forme :

$$Q_{pic} = A\exp(-t/B) \tag{2.11}$$

avec A ayant la dimension d'un vecteur de diffusion, en $Å^{-1}$; et B, la dimension d'un temps.

La figure 2.14(b) montre que pour une fraction volumique initiale $\phi_{SiO_2,i} = 0,38$, la durée pour que le système revienne à un état d'équilibre est de 11 min alors qu'elle est 3 fois plus longue pour un séchage plus avancé où la fraction volumique initiale est $\phi_{SiO_2,i} = 0,42$.
Si l'évaporation est freinée, les particules peuvent changer de position. Une partie des particules redescend depuis la surface vers le volume. Lorsque la concentration augmente, les particules ne peuvent plus beaucoup bouger du fait de l'encombrement dû aux particules voisines, et de la viscosité croissante. Finalement, la cohésion augmente ce qui limite la mobilité des particules.

Au-delà de $\phi_{SiO_2} = 0,43$, nous observons de petites rides à la surface qui indiquent un début du développement des contraintes à la surface. Dès que la surface devient non plane, les mesures de réflectivité ne sont plus possibles.

2.2.3.6 Fraction volumique en fonction du temps

La fraction volumique des particules proches de l'interface dispersion/air est régie par une équation de diffusion [80], [81] :

$$\frac{\partial \phi_{SiO_2}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[D(\phi_{SiO_2})\frac{\partial \phi_{SiO_2}}{\partial z}\right] \tag{2.12}$$

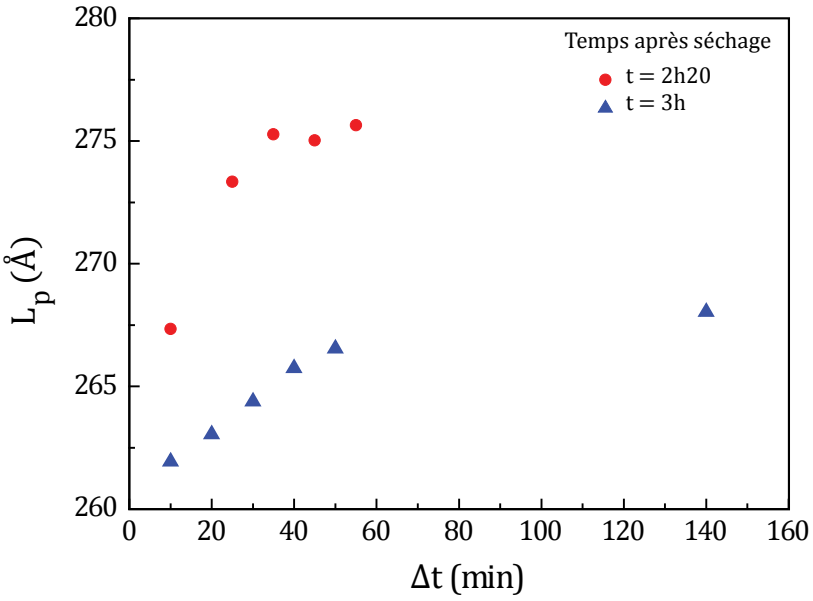
Le coefficient de diffusion est défini par $D(\phi_{SiO_2}) = D \; si \; \phi_{SiO_2} < \phi_{gel}$ avec D, une constante indépendante de ϕ_{SiO_2}.

Les conditions aux limites sont les suivantes :
- A l'interface dispersion/substrat en $z = 0$, $\frac{\partial \phi_{SiO_2}}{\partial z} = 0$.
- A la surface libre en $z = h_{disp}$, $D(\phi_{SiO_2})\frac{\partial \phi_{SiO_2}}{\partial z} = V_E \phi_{SiO_2}(1 - \phi_{SiO_2})$, avec V_E la vitesse d'évaporation, $D(\phi_{SiO_2})$ le coefficient de diffusion, $\phi_{SiO_2,i}$, la fraction volumique initiale.

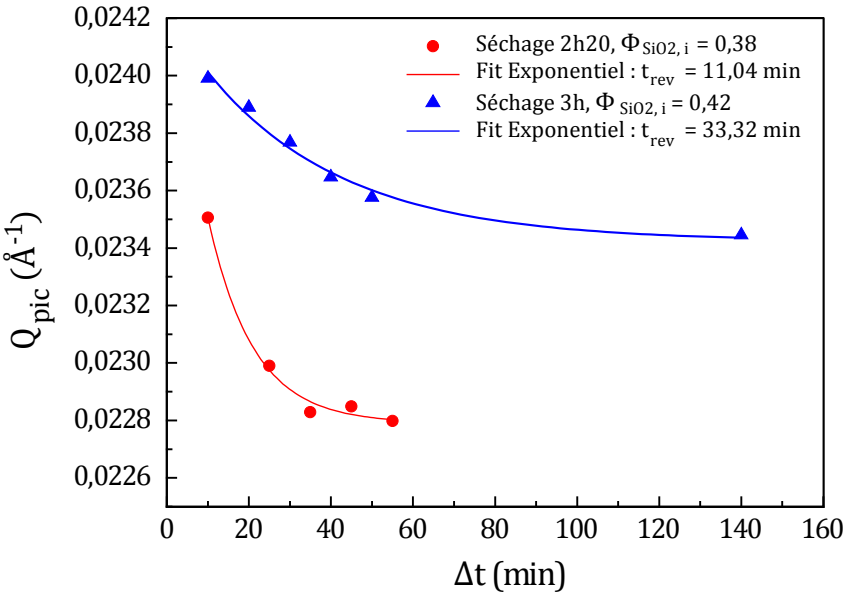
La fraction volumique proche de la surface est :

$$\phi_{SiO_2}(h_{disp}, t) \approx \phi_{SiO_2,i} + \phi_{SiO_2,i}(1 - \phi_{SiO_2,i})\sqrt{\frac{4V_E^2}{\pi D}}\sqrt{t} \tag{2.13}$$

Ici, $D(\phi_{SiO_2}) = D$ est pris comme le coefficient de diffusion donné par Sotkes-Einstein. La fraction volumique initiale $\phi_{SiO_2,i}$ est connue, ainsi que la vitesse d'évaporation V_E et le temps t.



(a)



(b)

FIGURE 2.14 – Evaporation freinée par ajout d'une enceinte hermétique au-dessus de la dispersion de Ludox TM-50. (a) Longueur caractéristique L_p entre particules de rayon $a \sim 13\ nm$ en fonction du temps de relaxation Δt. (b) Position du pic de diffusion Q_{pic} en fonction du temps, lorsque la concentration initiale est $\phi_{SiO_2,i} = 0,38$ (courbe rouge) et $\phi_{SiO_2,i} = 0,42$ (courbe bleue). Les temps caractéristiques de réversibilité sont de 11 min et de 33 min respectivement, déduites par un ajustement avec une exponentielle décroissante (lignes continues).

Cette expression analytique est valable aux temps courts (au début du séchage et de l'accumulation des particules à la surface d'évaporation) [80]. Nos échantillons ont une épaisseur initiale de $h_{disp} = 3,7\ mm$ et sèchent donc en un temps caractéristique $t_{séchage} = \frac{h_{disp}}{V_E} = \frac{3,7.10^{-3}}{1.10^{-7}} = 3,7.10^5\ s$, soit environ 10h. Le temps de la mesure ($< 2h$) est bien faible devant le temps caractéristique de séchage des dispersions et cette expression est donc valable. La figure 2.15 montre l'évolution de la fraction volumique en silice en fonction du temps de séchage pour 2 fractions volumiques initiales différentes. Les lignes en pointillés correspondent à l'équation (2.13). Nous observons un bon accord entre expériences et théorie. Il s'agit d'une première vérification expérimentale de l'évolution temporelle de la fraction volumique des particules dans la région de la surface.

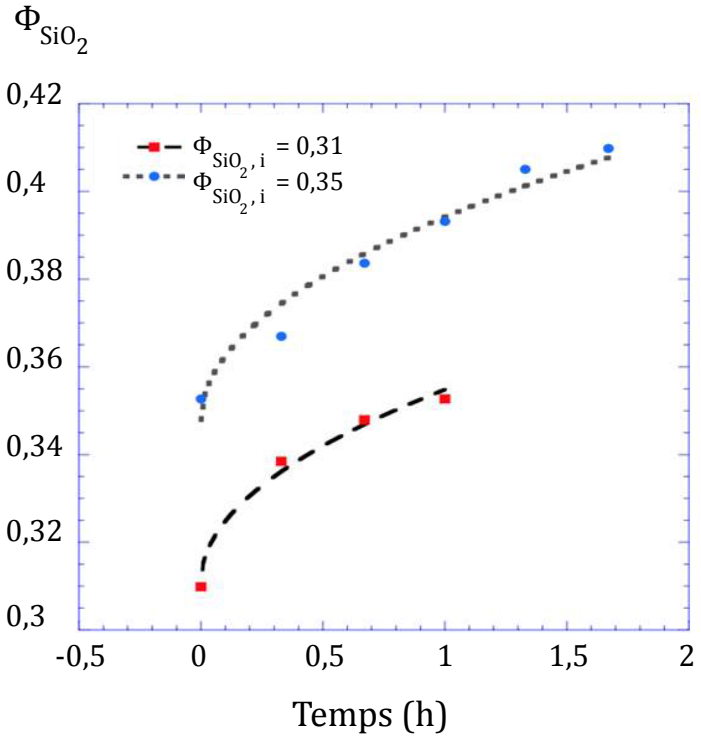


FIGURE 2.15 – Fraction volumique proche de l'interface dispersion/air, au cours du séchage, pour 2 concentrations initiales $\phi_{SiO_2,i}$ du Ludox TM-50 ($a \sim 13\ nm$). Les lignes en pointillés correspondent à l'équation (2.13).

2.3 Structure en volume à différents états de consolidation : facteur de structure $S(Q)$

Afin de comparer les propriétés structurales de la région de surface avec celle en volume, nous utilisons la diffusion de neutrons aux petits angles. Cette technique de volume nous permet aussi d'accéder à des fractions volumiques en silice jusqu'à la fin du séchage.

2.3.1 Protocole expérimental

Le montage expérimental est décrit sur la figure B.2 de l'annexe B. Les expériences sont réalisées sur le spectromètre PACE dans le réacteur Orphée (CEA Saclay). Les dispersions mères sont déposées entre deux lamelles de quartz circulaires, séparées par une rondelle circulaire de 1 mm d'épaisseur et de 1 cm de diamètre (volume déposé de 300 μL) et séchées sous atmosphère contrôlée (en présence de solution saturée en nitrate de magnésium, $RH = 54\%$ et à température ambiante). Au cours du séchage, la fraction volumique en particules augmente ainsi que la viscosité du gel : la dispersion liquide passe à un état de gel colloïdal liquide puis à un gel colloïdal solide. Pour caractériser ces différents états de consolidation, les échantillons sont scellés dans une cellule en téflon (voir figure B.2 de l'annexe B).

2.3.2 Comparaison entre dispersion mère et dispersion diluée

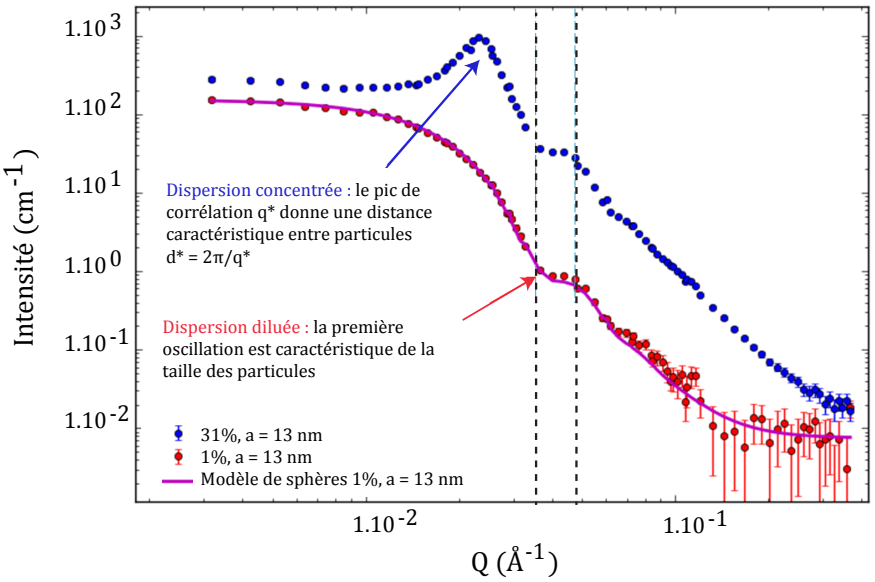


FIGURE 2.16 – Courbe de diffusion d'une même dispersion concentrée et diluée (Ludox TM-50, $a \sim 13\ nm$). Les deux courbes présentent une oscillation pour la même gamme de vecteur de diffusion puisque les particules ont la même taille dans les deux cas (zone entre 2 traits en pointillés). Pour la dispersion concentrée, un pic de corrélation apparaît et donne une distance caractéristique entre particules.

La figure 2.16 présente la courbe d'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion, pour une dispersion diluée de Ludox TM-50 dans une solution de 10 mM de NaCl (fraction volumique en particule de 1%), et pour la dispersion mère (i.e. dispersion commerciale) correspondante.

La première oscillation apparaît dans la même gamme de Q : $3.10^{-2}cm^{-1} \leq Q \leq 5.10^{-2}cm^{-1}$. Elle rend seulement compte de la taille des particules. La courbe bleue (dispersion mère de Ludox TM-50) présente en plus, un pic de corrélation, qui donne une distance caractéristique entre particules. Ce pic provient des interactions répulsives entre particules.

2.3.3 Variations des spectres de diffusion au cours du séchage

Regardons la position et l'intensité du pic de corrélation pour une dispersion de Ludox TM-50 ($a = 13\ nm$) au cours du temps de séchage (voir figure 2.17).

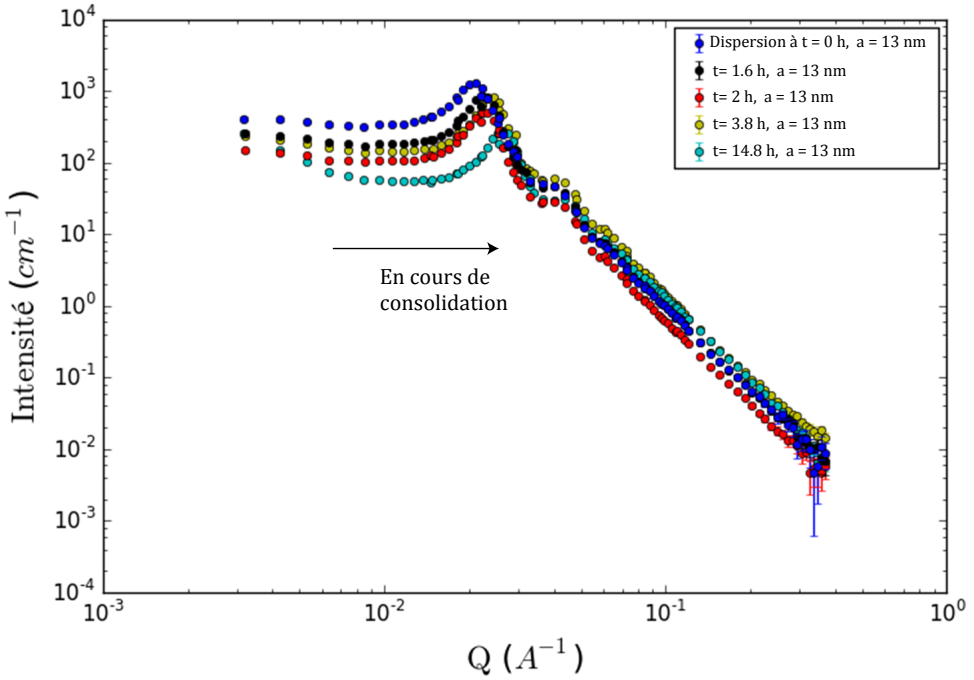


FIGURE 2.17 – Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion pour la dispersion de Ludox TM-50 ($a \sim 13\ nm$) au cours du séchage. Différentes couleurs : différents temps de séchage.

Au cours de la consolidation, le pic de corrélation q^* se déplace vers les grands vecteurs d'onde. Cela signifie que la distance caractéristique entre particules, $d^* = \frac{2\pi}{q^*}$, diminue lorsque la concentration en particules augmente, ce qui est cohérent car les particules se rapprochent. C'est ce que nous avons observé dans nos mesures de réflectivité pour la structure en surface. De plus, la diminution de l'intensité du pic de corrélation au cours du séchage est caractéristique d'une agrégation des particules. En effet, l'intensité diffusée est reliée à la probabilité qu'un atome se trouve à une certaine distance d'un autre atome. Plus le pic est intense, plus la distance préférentielle entre particules est bien définie. Cette diminution de l'intensité du pic de corrélation a été observée en diffusion aux rayons X à petits angles [77]. Un dernier point est

à noter : le pic s'élargit au cours du séchage, ce qui suggère que la distance caractéristique entre particules est moins bien définie et qu'il y a plus de fluctuations. Vers la fin du séchage, la remontée de l'intensité à petits Q (i.e. des grandes distances dans l'espace réel) indique l'agrégation entre particules. Les mêmes observations peuvent-être faites avec les deux autres tailles de particules (voir figures 2.18 et 2.19). Nous pouvons remarquer que la plus petite taille (Ludox SM-30, figure 2.19) présente un pic de corrélation ayant une largeur plus importante que les deux autres tailles plus grandes. Ceci signifie que la distance caractéristique entre particules est moins bien définie que dans le cas du Ludox HS-40 et TM-50. Nous pouvons le comprendre par nos mesures sur la polydispersité : plus les particules sont petites, plus elles sont polydisperses (voir annexe B), donc la distance caractéristique est moins bien définie que pour des particules idéales monodisperses.

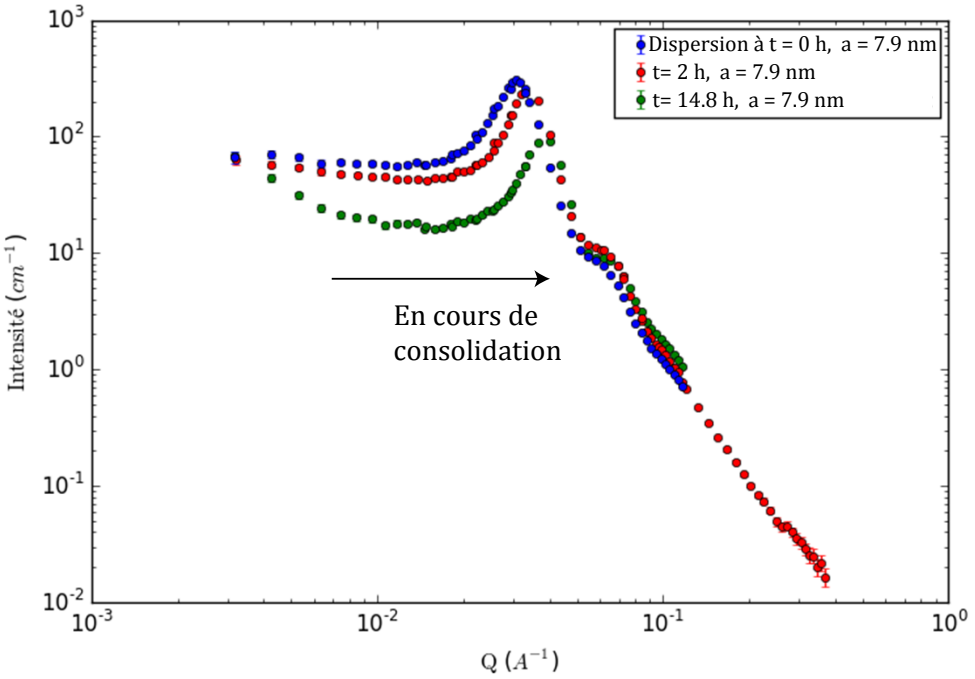


FIGURE 2.18 – Intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion pour la dispersion de Ludox HS-40 ($a \sim 8\ nm$) au cours du séchage. Différentes couleurs : différents temps de séchage.

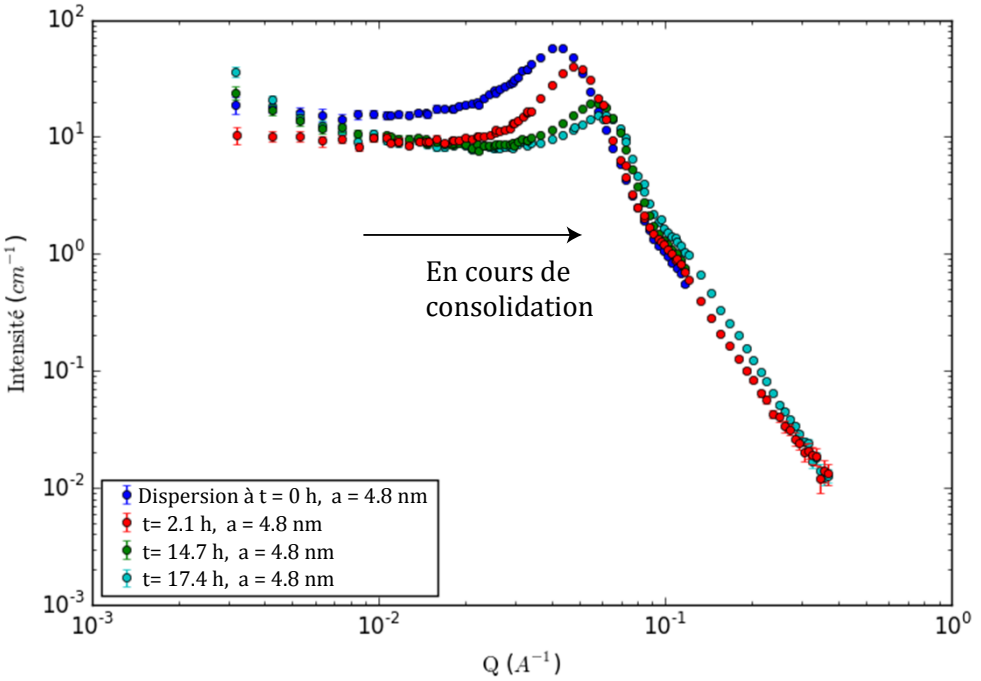


FIGURE 2.19 – Intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion pour la dispersion de Ludox SM-30 ($a \sim 5\ nm$) au cours du séchage. Différentes couleurs : différents temps de séchage.

2.3.4 Facteur de structure et modèle de Hayter MSA

Pour déterminer précisément la structure en volume et les interactions entre particules, nous relions l'intensité diffusée au facteur de forme en utilisant le modèle développé par Hayter et Penfold en 1981 et 1982 [99], [100]. Tout d'abord, rappelons l'expression de l'intensité diffusée exprimée en cm^{-1}, pour des **systèmes centro-symétriques** comme ceux étudiés :

$$I(Q) = \Phi_{SiO_2}(\rho_{SiO_2} - \rho_{solv})^2 V_{SiO_2} P(Q) S(Q) \tag{2.14}$$

où Φ_{SiO_2} est la fraction volumique en particules diffusantes, V_{SiO_2}, leur volume, et $\rho_{SiO_2} - \rho_{solv}$ est le terme de contraste entre les particules diffusantes et le solvant.
La **densité de longueur de diffusion** (ou "Scattering Length Density") d'une molécule constituée de N atomes, ρ_{molec}, s'exprime en cm^{-2} et est définie par :

$$\rho_{molec} = \frac{\sum_{n=1}^{N} b_n}{V_{molec}} \tag{2.15}$$

avec V_{molec}, le volume spécifique de la molécule et b_n, la longueur de diffusion de l'atome n. b_n **a la dimension d'une longueur et caractérise la portée des interactions entre le rayonnement et l'atome.** Elle dépend de l'isotope.

$P(Q)$ est appelé **facteur de forme** et renseigne sur la forme et la taille des particules colloïdales. Le **facteur de structure** $S(Q)$ caractérise l'état de dispersion ou d'agrégation des objets. Il dépend de la nature des interactions entre les colloïdes, et l'intensité des interactions entre objets. $P(Q)$ et $S(Q)$ sont sans dimension.

Nous modélisons le facteur de structure $S(Q)$ par le modèle de Hayter MSA ("Mean Spherical Approximation"), qui décrit un système chargé, composé d'objets sphériques dans un milieu diélectrique. Une répulsion d'origine coulombienne se fait entre les particules chargées. Le facteur de structure est relié à la fonction de corrélation de paires $g(r)$ * par une équation intégrale :

$$S(Q) = 1 + \frac{n}{V} \int \Big(g(r) - 1 \Big) dr^3 \tag{2.16}$$

avec n/V, une densité homogène à un nombre d'objets par unité de volume.

Puisque la fonction de corrélation totale $h(r) = g(r) - 1$, il vient :

$$S(Q) = 1 + \frac{n}{V} \int h(r) dr^3 \tag{2.17}$$

L'équation de Ornstein-Zernike permet de définir la fonction de corrélation directe $c(r)$:

$$h(r) = c(r) + \frac{n}{V} \int c\Big(|r - r'| \Big) h(r') dr'^3 \tag{2.18}$$

La relation de fermeture d'approximation sphérique moyenne (MSA closure) donne :

$$c(r) = -\frac{\mathscr{V}(r)}{k_B T} \tag{2.19}$$

avec $\mathscr{V}(r)$, le potentiel d'interaction des particules.

Puisque la répulsion Coulombienne prédomine au début du séchage, Hayter et Penfold utilisent un potentiel de Yukawa pour sphères dures [99], [100] :

$$\mathscr{V}(r) = -\zeta \frac{e^{-\lambda_D (r - 2a)}}{r} \tag{2.20}$$

avec $\zeta = Z_{part}^2 \lambda_B \frac{e^{\lambda_D 2a}}{(1 + \lambda_D 2a)^2}$. Z_{part} est la charge d'une particule, λ_D, la longueur de Debye-Hückel, et λ_B, la longueur de Bjerrum. †

Il prend en compte les paramètres du facteur de forme P(Q), à savoir le rayon des particules ; et d'autres paramètres tels que la température, la fraction volumique, la charge et la concentration en sels. Les contre-ions sont

*. La fonction de corrélation de paires décrit l'organisation de molécules autour d'une molécule de référence, à l'échelle microscopique. Elle présente des maxima qui correspondent à des distances des couches successives entourant cette dernière. A grande distance, elle tend vers 1.

†. Pour deux particules chargées, interagissant électrostatiquement, la longueur de Bjerrum est la longueur pour laquelle l'interaction électrostatique est égale à l'agitation thermique. Autrement dit, au-delà de la longueur de Bjerrum, une particule ne ressent plus l'interaction électrostatique d'une particule voisine.

monovalents.

Nous fixons la température à $293K$, la constante diélectrique du solvant à 80 (température ambiante de 20°C), la densité de longueur de diffusion du solvant $\rho_{solv} = -0,56.10^{-6}\text{Å}^{-2}$ et celle des particules de silice (densité de 2,3), $\rho_{SiO_2} = 3,64.10^{-6}\text{Å}^{-2}$.

Les paramètres de fit sont la fraction volumique en silice, la charge, et la concentration en sels.

Au cours du séchage, la force ionique augmente, cependant elle n'est pas un paramètre que nous avons contrôlé. Entre le début et la fin du séchage, la gamme de variation des charges se situe entre 10 et 100 alors que la concentration en sels varie entre 10^{-4} et 10^{-1} $mol.L^{-1}$. Ceci correspond à $\sim 0,4 - 1,5$ $\mu C/m^2$. Les ajustements sont plus sensibles à la fraction volumique en particules qu'aux autres paramètres pour ajuster la position du pic.

La figure 2.20 illustre les meilleurs ajustements réalisés avec le modèle de Hayter MSA pour la dispersion mère et différents états de consolidation de la dispersion de Ludox TM-50. Au début du séchage, la position et l'intensité du pic s'ajustent bien avec le modèle de Hayter MSA. A la fin du séchage, même si l'ajustement de la position est correct, l'intensité du pic de corrélation diminue, ce qui est une conséquence de l'agrégation. De plus, nous observons que la remontée de l'intensité à petits Q s'intensifie au cours du séchage : il devient alors délicat d'ajuster les courbes expérimentales et théoriques. Cette remontée à petits Q est le signe que des forces attractives apparaissent au cours du séchage car le modèle de Hayter MSA ne prend uniquement en compte que les forces de répulsion en solution. Les ajustements permettent de déterminer la fraction volumique en particules in situ, qui augmente au cours de la consolidation.

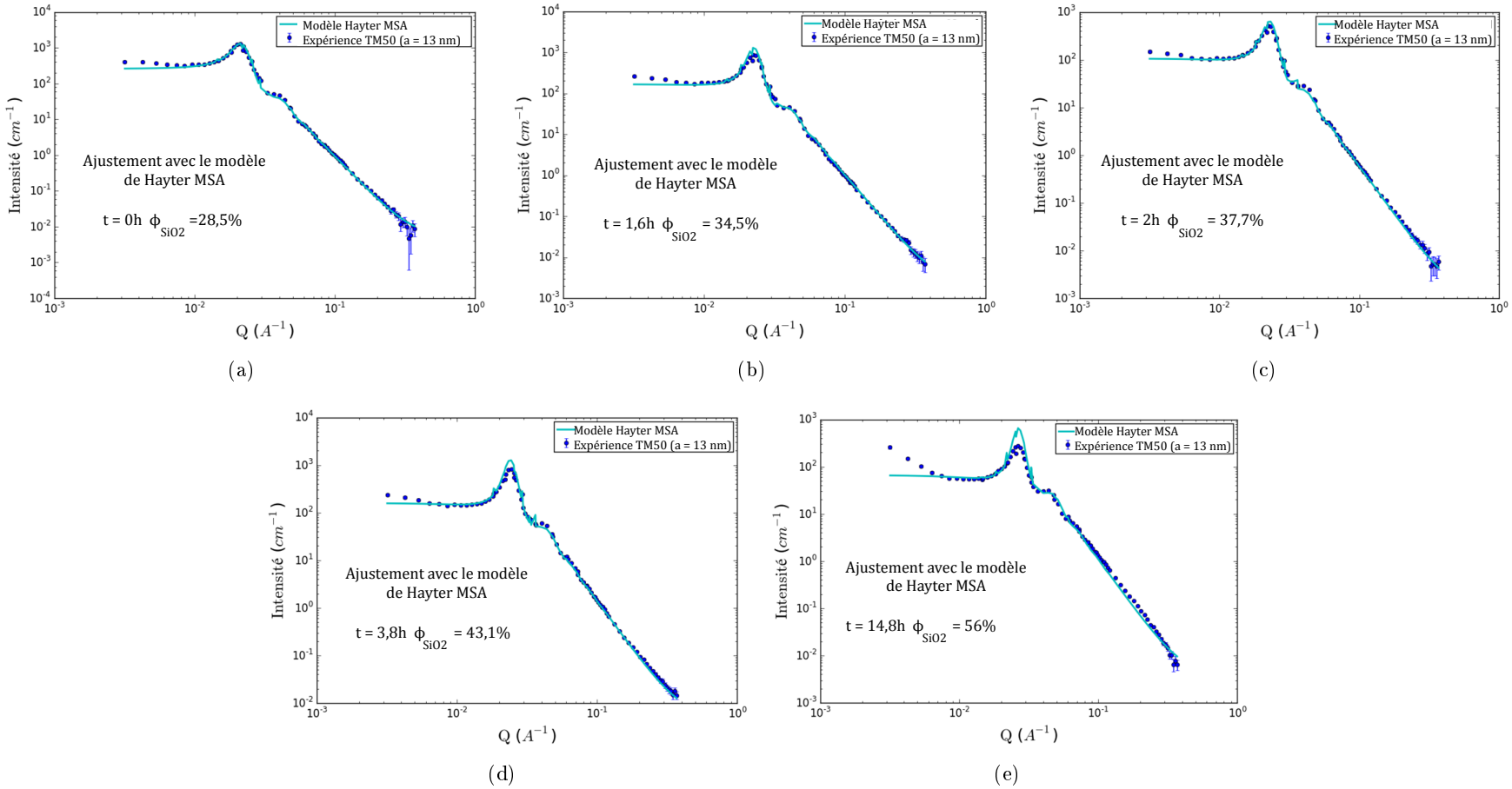
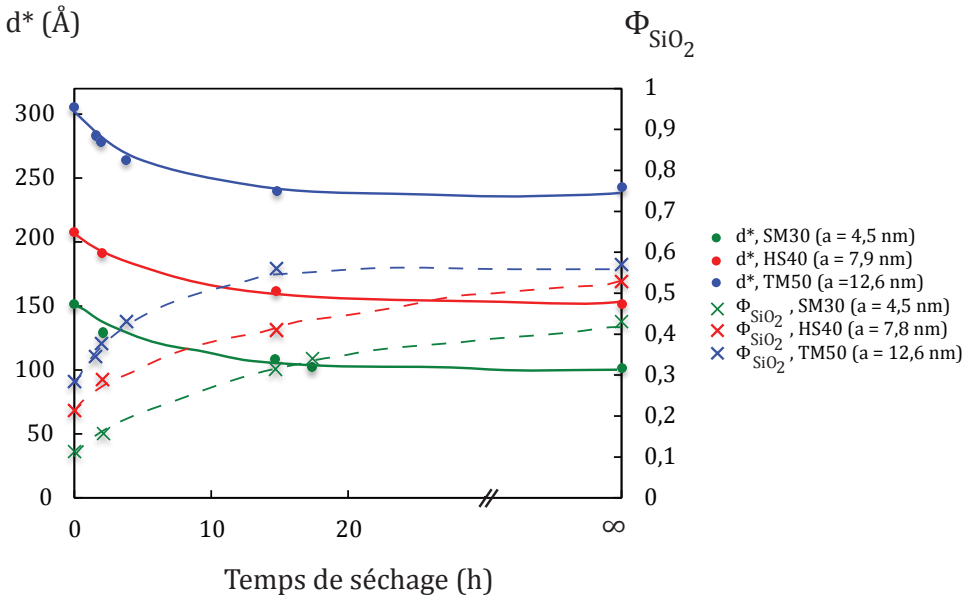


FIGURE 2.20 – Courbes de diffusion pour différents états de consolidation de Ludox TM-50 (rayon des particules $a = 13\,nm$). Les ajustements (traits pleins) se font avec le modèle de Hayter MSA. Une faible agrégation est déjà visible pour la solution mère en (a) et la remontée à petits Q devient plus importante à la fin du séchage à forte ϕ_{SiO_2}. Cet écart à petits Q au modèle de Hayter MSA révèle une agrégation des particules car le modèle ne prend en considération que les interactions répulsives.

2.3.5 Distance caractéristique entre particules en cours de consolidation

Au cours du séchage, le pic de corrélation se déplace vers les grands Q. La position du pic de corrélation q^* permet de déduire une distance caractéristique entre particules : $d^* = 2\pi/q^*$.

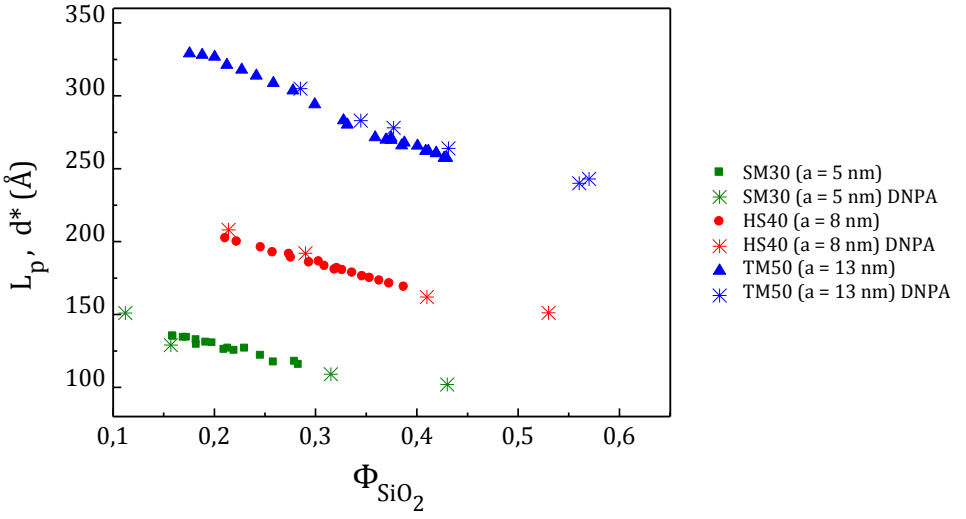
La figure 2.21 présente cette distance d^* et la fraction volumique déterminée par ajustement avec le modèle de Hayter MSA, ϕ_{SiO_2}, en fonction du temps de séchage. Les derniers points correspondent à des échantillons ayant séchés durant un mois. d^* diminue jusqu'à atteindre une distance minimale inférieure au diamètre des particules. Et la fraction volumique finale est inférieure à 0,64 pour un arrangement compact aléatoire.



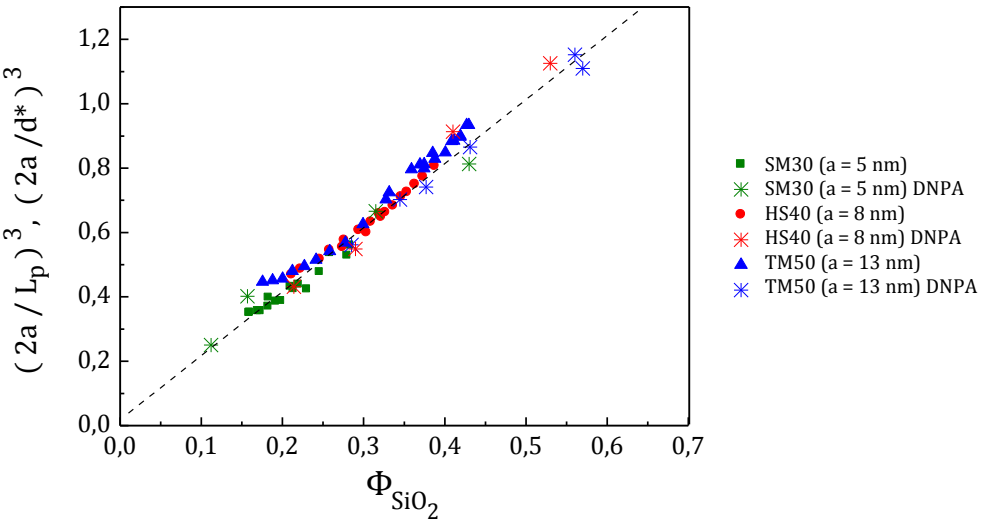
(a)

FIGURE 2.21 – (a) Evolution de la distance caractéristique entre particules d^* (traits pleins) et de la fraction volumique en particules ϕ_{SiO_2} déterminée par ajustement avec le modèle de Hayter MSA (traits pointillés) au cours du séchage des gels colloïdaux. Les losanges représentent d^* alors que les croix représentent ϕ_{SiO_2}. Les traits pleins et en pointillés sont indiqués pour une meilleure lecture.

La figure 2.22 compare ces distances caractéristiques entre particules à celles déterminées par réflectivité de neutrons en fonction de la fraction volumique au cours du séchage. Les mesures de réflectivité donnent une distance caractéristique $L_p = \frac{2\pi}{Q_{pic}}$. Nous observons un bon accord entre les 2 techniques : il n'y a pas de grandes différences entre l'évolution de la structure en surface et en volume, au cours du séchage.



(a)



(b)

FIGURE 2.22 – (a) Distances caractéristiques entre particules en fonction de la fraction volumique. Comparaison entre $L_p = \frac{2\pi}{Q_{pic}}$ déterminée par réflectivité de neutrons et $d^* = \frac{2\pi}{q^*}$ déterminée par DNPA (diffusion de neutrons aux petits angles). (b) $(2a/L_p)^3$ et $(2a/d^*)^3$ en fonction de ϕ_{SiO2}, la ligne en pointillés est un guide pour l'oeil.

Pour normaliser l'effet de la taille des particules avec la distance caractéristique interparticules, nous traçons $\frac{2a}{L_p}$ (ou $\frac{2a}{d^*}$ pour les mesures de DNPA) en fonction de la fraction volumique ϕ_{SiO_2} [*]. Dans cette représentation, les courbes pour différentes tailles de particules se superposent (la ligne en

*. Si les systèmes étaient cristallins, la distance caractéristique est une distance entre plans cristallins. Pour un empilement cubique centré, ou cubique face centrée, $d^* = \frac{2\pi}{q^*}\sqrt{\frac{3}{2}}$.

pointillés sert simplement de guide visuel). Notons que pour les fragments en fin de séchage, $\left(\frac{2a}{d^*}\right)^3 > 1$, ou $d^* < 2a$.

Plusieurs raisons peuvent expliquer ceci. Tout d'abord, la taille des particules est obtenue en régime dilué. Nous mesurons alors un **rayon effectif** des particules supérieur au rayon réel puisque chaque particule est entourée d'une couche de charges (double couche électrique). Au cours du séchage, la force ionique augmente ce qui réduit la barrière de potentiel électrostatique. Vers la fin du séchage, la pression capillaire peut excéder cette barrière électrostatique et force les particules à être au contact [78]. Quand cette couche est écrantée, on devrait atteindre la taille des particules mesurées par microscopie électronique (i.e. rayon sec). Ce rayon effectif diminue donc au cours du séchage [101], [102]. La polydispersité peut aussi expliquer que $d^* < 2a$.

A la fin du séchage, la fraction volumique du gel issu du séchage du Ludox TM50 atteint 0,57 ; celle du Ludox HS40 donne 0,53 et celle du Ludox SM30 est égale à 0,47. Nous n'atteignons pas une fraction volumique correspondante à un empilement compact aléatoire théorique de 0,64. On note pour le SM30, à la fin du séchage, que les gels solides ont un comportement différent de ceux issus des deux autres Ludox, la fraction volumique semble se figer à 0,47. Visuellement, ils sont transparents alors que les gels issus des deux autres tailles de particules sont opaques. Cette transparence est le signe qu'ils contiennent plus d'eau. Ces particules semblent avoir un empilement figé appelé "freezing packing" et qui atteint une fraction volumique de 0,49 prédit par Torquato [103]. Nos échantillons sont plus poreux que pour un arrangement compact aléatoire de particules.

Nous proposons donc un schéma illustrant l'évolution de la structure pendant le séchage sur la figure 2.23.

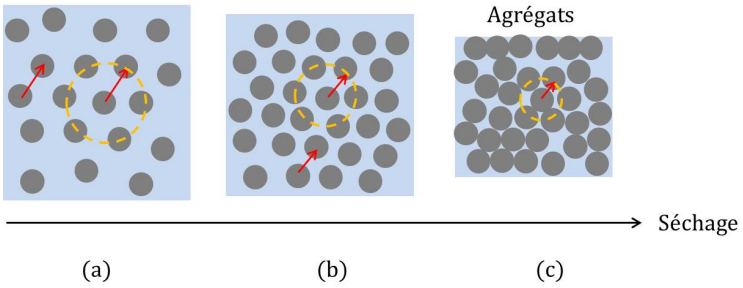


FIGURE 2.23 – Schéma proposé pour l'évolution de la structure en volume du gel colloïdal au cours du séchage. (a) Au début du séchage. (b) Lorsque la concentration augmente. (c) Début d'agrégation lorsque les particules sont presque au contact. Les flèches indiquent une distance préférentielle entre particules.

La fraction volumique est reliée à la distance caractéristique entre particules par : $\phi^*_{SiO_2} = \frac{a^3}{6\pi^2} q^{*3} = \frac{a^3}{6\pi^2}\left(\frac{2\pi}{d^*}\right)^3 = \frac{\pi}{6}\left(\frac{2a}{d^*}\right)^3$.

Dans la dispersion colloïdale initiale, les particules ne sont pas agrégées à cause des charges répulsives qu'elles portent à leur surface. Cette répulsion permet de trouver une distance caractéristique entre particules (figure 2.23 (a)). Au cours du séchage, la concentration en particules augmente, ce qui oblige les particules à se rapprocher. La distance caractéristique diminue (figure 2.23 (b)). Enfin, lorsqu'elles sont presque en contact, leur mobilité diminue et la distance caractéristique est moins bien définie à cause de l'apparition d'agrégats.

Système	a (Å)	**Durée du séchage (h)**	q^*(Å^{-1})	d^*(Å)	ϕ_{SiO_2}	$\phi^*_{SiO_2}$	ϕ_{H_2O} [a]
TM-50	125,8	0	0,0206	305	0,285	0,348	0,69
		1,57	0,0222	283	0,345	0,436	—
		1,98	0,0226	278	0,377	0,460	—
		3,78	0,0238	263	0,431	0,537	—
		14,78	0,0262	240	0,560	0,716	—
		∞ fragment	0,0259	243	0,57	0,691	—
HS-40	78,6	0	0,0302	208	0,214	0,226	0,65
		2,02	0,0328	192	0,29	0,289	—
		14,75	0,0388	162	0,41	0,478	—
		∞ fragment	0,0415	151	0,53	0,586	—
SM-30	47,6	0	0,0415	151	0,112	0,130	0,82
		2,11	0,0486	129	0,157	0,209	—
		14,71	0,0577	109	0,315	0,350	—
		17,41	0,0616	102	0,34	0,426	—
		∞ fragment	0,0619	101,5	0,43	0,432	—

TABLE 2.3 – Au cours du séchage des dispersions de Ludox, évolutions de la position du pic de corrélation q^*, de la distance caractéristique interparticules $d^* = 2\pi/q^*$ et de la fraction volumique en particules déterminées par le modèle de Hayter MSA, ϕ_{SiO_2}. A titre de comparaison, le calcul $\phi^*_{SiO_2} = \frac{a^3}{6\pi^2}q^{*3}$ surestime la fraction volumique initiale par rapport aux pesées et fit.

a. L'un de avantages de la diffusion de neutrons aux petits angles est la détermination de la fraction volumique en eau dans l'échantillon. L'intensité diffusée vaut : $I = \phi_{SiO_2}\frac{I_{coh,SiO_2}}{I_{H_2O}} + (1-\phi_{SiO_2})I_{H_2O}$, avec ϕ_{SiO_2}, la fraction volumique en silice ; I_{coh,SiO_2}, l'intensité cohérente due aux particules de silice et I_{H_2O}, l'intensité diffusée par l'eau (voir annexe B). Dans le régime de Porod (à grands Q), $\lim_{Q\to+\infty}\frac{I_{coh,SiO_2}}{I_{H_2O}} \sim 0$, donc $\frac{I}{I_{H_2O}} \sim (1-\phi_{SiO_2})$. Cependant, il faut que le système contienne suffisamment d'eau pour avoir un signal à grands Q où l'intensité est faible, ce qui n'est plus le cas à la fin du séchage. Nous indiquons seulement les valeurs pour les échantillons contenant le plus d'eau (dispersions mères) dans la table 2.3 qui montrent que $\phi_{SiO_2} + \phi_{H_2O} \approx 1$.

2.4 Résumé du chapitre

Après avoir caractérisé la **taille** des particules et leur **polydispersité**, nous avons étudié le séchage des dispersions colloïdales.

L'évolution de la **structure au voisinage de l'interface dispersion/air** est suivie par **réflectivité de neutrons**. La région de l'interface dispersion/air suscite de l'intérêt car c'est là que l'évaporation a lieu, et que les contraintes mécaniques vont être les plus importantes, initiant l'apparition de craquelures. Pour nos systèmes, le nombre de Péclet prédit la formation d'une couche en surface au cours du séchage par évaporation. Nous avons tenté de suivre l'épaisseur et la croissance de cette couche par réflectivité de neutrons. Cependant, nous n'avons pas observé le signal d'une couche distincte en surface probablement à cause d'un gradient faible entre la couche et le volume, et un profil de concentration en constante évolution. Cependant, les courbes de réflectivité présentent en plus, un signal de diffusion des particules situées proches de l'interface. Ceci donne des informations très riches sur la structure, plus particulièrement sur **la fraction volumique in situ**, et sur une distance caractéristique interparticules, $L_p = \frac{2\pi}{Q_{pic}}$.

La position et l'intensité du **pic de diffusion** montrent que, lorsque les particules se concentrent, elles se rapprochent les unes des autres puis forment un gel de mieux en mieux structuré, avant une **agrégation** des particules (diminution de l'intensité du pic du diffusion).

L'évolution de la longueur caractéristique inter-particules en fonction de la fraction volumique a mis en évidence la **transition sol/gel** pour la dispersion de Ludox TM-50 (rayon des particules $a \sim 13\ nm$). Cette transition n'a pas pu être observée pour les deux autres plus petites tailles de dispersions, car la surface n'était plus plane et devrait se faire à des fractions volumiques en particules plus élevées.

Nous avons également mis en évidence la **réversibilité** dans la structuration du gel colloïdal lorsque l'évaporation est freinée, et **autour de la transition sol/gel** : les particules se réarrangent selon la portée des interactions électrostatiques. Plus le système est avancé dans le séchage, plus le temps de réversibilité augmente, i.e. la mobilité des particules est réduite.

Des informations complémentaires sur l'évolution de la structure à différents stades de séchage sont obtenues par **diffusion de neutrons aux petits angles** (DNPA), puisqu'elle sonde la structure en volume (épaisseur de 1 mm). Cette technique permet d'aller à de plus grandes fractions volumiques en SiO_2, et notamment jusqu'à la fin du séchage. Les ajustements des courbes expérimentales par le modèle de Hayter MSA (Mean Spherical Approximation) sont satisfaisants. Ceci montre qu'au début du séchage, les interactions sont répulsives. Puis, à la fin du séchage, les courbes de diffusion s'écartent du modèle (remontée à petits Q), signe qu'il y a agrégation. La position du pic de corrélation donne directement la distance préférentielle entre particules.

Les résultats obtenus par ces 2 techniques convergent : il n'y a pas de différences de structure entre la région proche de l'interface dispersion/air, et celle en volume. **A la fin du séchage, la distance caractéristique inter-**

particules minimale peut être inférieure au diamètre des particules. En effet, le rayon des particules est mesurée en régime dilué : il s'agit d'un rayon effectif prenant en compte une double couche de charges, ceci surestime le rayon réel des particules puisqu'au cours du séchage, la pression capillaire excède la barrière électrostatique et amène chaque particule à être au contact de ses voisines. Une fois que la double couche de charges est écrantée, la taille effective des particules devrait atteindre la taille réelle.

Pour les 3 échantillons, la fraction volumique en silice atteinte à la fin du séchage est plus faible que pour un empilement compact aléatoire prédit. Le gel issu du séchage du Ludox SM30 présente un comportement différent de ceux des deux autres tailles de Ludox : il semble être figé avec un taux d'eau élevé. Nous verrons plus tard, au chapitre 4, que les porosités mesurées indépendamment sont aussi plus élevées que celles correspondantes à un empilement compact aléatoire de particules.

Une fois que les systèmes sont bien consolidés, il y a apparition de craquelures, celles-ci feront l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

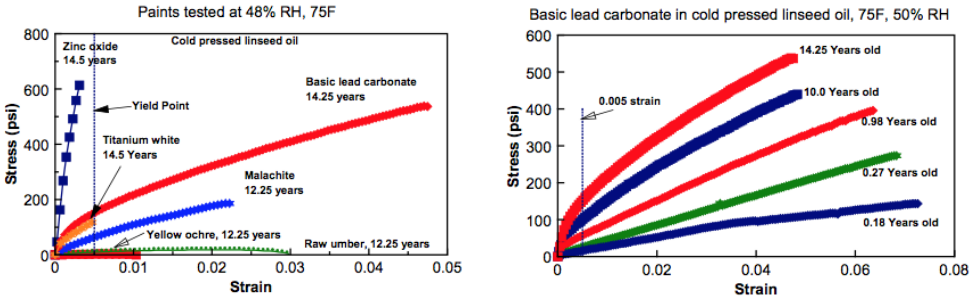
Craquelures de séchage : des similarités mécaniques entre peintures d'art et systèmes modèles

Sommaire

3.1 Introduction 112
3.2 Etat de l'art sur les morphologies de craquelures . 113
3.2.1 Formation d'une craquelure 113
3.2.2 Réseau de craquelures de séchage 115
3.3 Ce que révèlent les craquelures 118
3.4 Matériel et Méthodes 119
3.4.1 Couche picturale 119
3.4.2 Dispersions colloïdales 120
3.5 Résultats et discussions 125
3.5.1 Modèle 125
3.5.2 Temps d'apparition des générations de craquelures . 129
3.5.3 Modules élastiques et contraintes seuil de plasticité . 131
3.5.4 Ouvertures de craquelures 134
3.6 Résumé du chapitre 137

3.1 Introduction

Les couches picturales ont des propriétés mécaniques très variées. Elles sont quantifiées de manière macroscopique, dans le domaine de la conservation-restauration, en sollicitant des échantillons de peintures prélevés ou des peintures modèles par différentes méthodes en fonction de leur taille. Le module élastique peut varier de plus de 3 ordres de grandeurs en fonction des pigments utilisés et des conditions de vieillissement et la rigidité d'une couche augmente généralement avec son vieillissement comme le suggère des expériences réalisées sur des systèmes modèles sur une quinzaine d'années (voir figure 3.1), mais ce n'est pas toujours le cas. Le seuil de fissuration dépend également des propriétés physico-chimiques de la matière.



(a) (b)

FIGURE 3.1 – Données issues des travaux de M.F. Mecklenburg (2007) [104]. (a) Evolution de la contrainte avec l'élongation pour des peintures composées de différents pigments. Les peintures ont minimum 12 années, et ont été conservées à $RH = 40\% - 50\%$ et à 23°C. (b) Evolution de la contrainte avec l'élongation pour un même mélange pigment et huile de lin pressée à froid de différents âges.

Du fait de la complexité des peintures, il semble difficile de proposer un système modèle qui soit représentatif en tous points à une peinture générique. Nous proposons comme systèmes modèles aux peintures, les dispersions colloïdales de par la similarité des morphologies de craquelures prématurées dues au séchage. Il ne s'agit pas de dire que les particules de silice (particules sphériques dures) sont similaires aux pigments (particules de différentes tailles variables selon la finesse du broyage) mais de reproduire les propriétés mécaniques des peintures à partir de systèmes modèles comme les travaux antérieurs dans l'équipe où des mélanges de particules dures (particules de silice) et molles (latex ou polymères) ont été utilisés afin de balayer une grande gamme de propriétés mécaniques [105], [16]. L'intérêt des dispersions colloïdales est que nous avons un meilleur contrôle de la physico-chimie par rapport aux peintures.

Buts

De nombreux travaux ont porté sur la dynamique d'apparition des craquelures : Lecocq et Vandewalle (2003), puis Dufresne *et al.* (2006) ont proposé un

modèle purement élastique [106], [107], alors que des modèles visco-élastiques sont proposés pour le comportement des sols argileux [108]. Puisqu'il est difficile d'avoir accès à la dynamique d'ouverture des craquelures dans une couche picturale dans des tableaux exposés dans les musées, le réseau final de craquelures est, quant à lui, plus accessible. A partir d'une "simple" photographie, il est possible d'étudier les propriétés mécaniques des couches de peintures. C'est ce que nous proposons d'étudier ici.

Le but principal de cette partie est d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques de la matière à partir du réseau de craquelures formé dans une couche de cette matière. Pour cela, nous comparons les mesures expérimentales de largeur de craquelures, relevées sur une peinture à l'huile de Louis Crignier, "Jeanne d'Arc en prison" (1824) à celles mesurées dans des systèmes modèles.

Ce chapitre est composé d'un état de l'art sur les morphologies de craquelures, et un paragraphe sur ce qu'elles révèlent sur la matière. Nous expliquerons en particulier pourquoi notre étude porte sur l'ouverture des craquelures qui se forment en premier lors du séchage, aussi appelée *craquelures de première génération*. Une partie "Matériels et méthodes" sera suivie des discussions sur les résultats. Enfin un résumé refermera ce chapitre.

3.2 Etat de l'art sur les morphologies de craquelures

Dans ce paragraphe, nous présentons la formation et le critère de propagation d'une craquelure, ainsi que les différentes origines des contraintes. Nous nous concentrerons sur les réseaux de craquelures induites par séchage, et nous discuterons de l'influence de l'épaisseur des couches déposées.

3.2.1 Formation d'une craquelure

La **mécanique de la rupture** est apparue en 1921, lorsque A.A. Griffith développa une théorie selon laquelle un matériau se fissure si l'énergie élastique relâchée est suffisante pour créer deux nouvelles interfaces de part et d'autre de la craquelure [109]. A l'échelle de l'atome, une craquelure est vue comme des liaisons brisées entre atomes ou molécules. Les énergies de rupture des liaisons ioniques ou covalentes sont de l'ordre de 1 à 10 eV i.e. de l'ordre de 10^{-19} J. L'énergie minimale par unité de surface G_c pour initier une craquelure se situe donc entre $0{,}1 \leq G_c \leq 10\ J/m^2$ pour des liaisons interatomiques.

Les contraintes de séchage qui se développent dans la couche sont responsables des craquelures. La largeur de craquelures peut nous aider à obtenir des informations quantitatives sur ces propriétés.

Dans le cadre de l'élasticité linéaire plane, considérons un film d'épaisseur h_f, soumis à une contrainte extérieure σ_{xx} induisant une craquelure de longueur L_{crack} qui se développe dans la direction normale à x (figure 3.2).

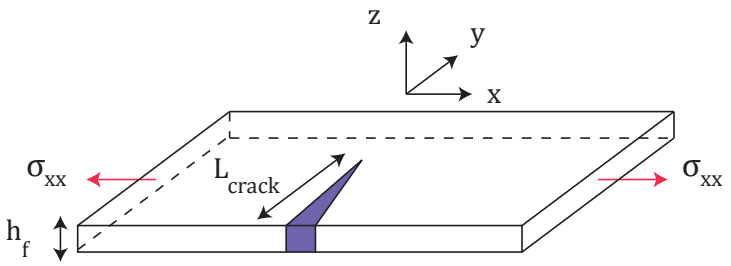


FIGURE 3.2 – Craquelure de longueur L_{crack} se développant dans un film d'épaisseur h_f, suite à des contraintes extérieures σ_{xx}, normales à la direction (Ox).

L'énergie totale $\mathscr{U}_{tot}$ du système se conserve :

$$\mathscr{U}_{tot} = \mathscr{U}_{el} + \mathscr{U}_{ext} + \mathscr{U}_s \tag{3.1}$$

où $\mathscr{U}_{el}$ désigne l'énergie élastique accumulée dans la couche d'épaisseur h_f ; $\mathscr{U}_{ext}$ représente l'énergie potentielle des forces extérieures et $\mathscr{U}_s$ est l'énergie utilisée pour créer la craquelure de longueur L_{crack}.

Le taux de restitution de l'énergie élastique G est défini par :

$$G = -\frac{d(\mathscr{U}_{el} + \mathscr{U}_{ext})}{d\mathscr{S}} \tag{3.2}$$

G représente la variation infinitésimale d'énergie mécanique pour que la craquelure s'accroisse d'une surface $d\mathscr{S}$.

Notons G_c l'énergie de rupture par unité de surface, définie par :

$$G_c = -\frac{d\mathscr{U}_s}{d\mathscr{S}} \tag{3.3}$$

où $G_c = 2\gamma$, γ étant l'énergie de surface ou la tension de surface du matériau.

Le **critère pour qu'une craquelure se propage** est atteint lorsque le taux de restitution d'énergie est égal à l'énergie de rupture : $G = G_c$.*

Contraintes et origines

Les craquelures ne se forment pas au hasard mais elle obéissent à certaines lois de la physique comme nous venons de le voir. Elles reflètent la réponse du matériau à des contraintes mécaniques qui se développent dans celui-ci. Ces contraintes ont de nombreuses origines telles que le **refroidissement**, le **séchage** ou les **déformations du substrat** [17].

La figure 3.3 présente le refroidissement puis le séchage d'un matériau en présence et en absence de substrat. Dans le cas d'une couche adhérente à un substrat indéformable et soumise à une variation de température, la matière se rétracte lors du refroidissement. Cependant, si la couche adhère à un support

*. Les travaux d'Irwin sont basées sur une étude du champ des contraintes autour des fissures, équivalentes à l'approche énergétique de Griffith [110].

ou bien à une sous-couche, la rétraction est frustrée : la couche se rétracte en surface mais l'adhésion l'empêche de se rétracter librement. Il s'ensuit des contraintes de tension, qui lorsqu'elles atteignent une valeur critique, relaxent par la formation de craquelures (voir figure 3.3(a)).

Le même mécanisme est à l'origine des craquelures de séchage : il s'agit de contraintes différentielles entre la surface dispersion/air et l'interface dispersion/substrat (voir figure 3.3(b)).

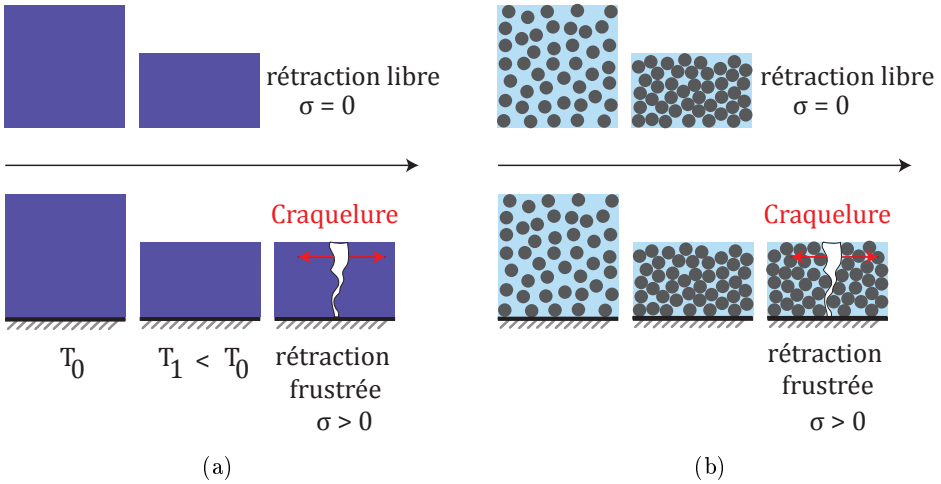


FIGURE 3.3 – Effet de l'absence et de la présence d'un substrat sur la rétraction d'un matériau (a) lors d'un refroidissement et (b) lors du séchage d'une dispersion colloïdale qui induisent des contraintes différentielles.

Nous nous intéressons au cas d'un substrat plan infiniment rigide et au séchage de dispersions colloïdales.

3.2.2 Réseau de craquelures de séchage

Séchage et formation hiérarchique de craquelures

Une couche qui sèche, change de propriétés au cours du séchage puisqu'elle passe d'une phase liquide (faible fraction volumique en pigments) à un liquide non-newtonien avec une rhéologie plus complexe (gel visqueux) puis se solidifie [65], [17]. Le milieu cumule des propriétés élastiques, visco-élastiques puis visco-plastiques. En effet, l'évaporation du solvant entraîne une concentration des particules, et les forces capillaires vont conduire à des contraintes importantes au sein de la couche colloïdale (figure 3.4). Ces contraintes se relaxent en formant un réseau de craquelures, et le solvant est évacué. Il reste cependant une faible quantité d'eau piégée dans les pores fermés.

Plusieurs études se sont concentrées sur l'**espacement moyen entre craquelures**. Tout d'abord en **croissance directionnelle induite par séchage** d'une dispersion colloïdale en géométrie confinée. Un gel colloïdal se forme à partir de la surface d'évaporation. Le développement de contraintes mécaniques

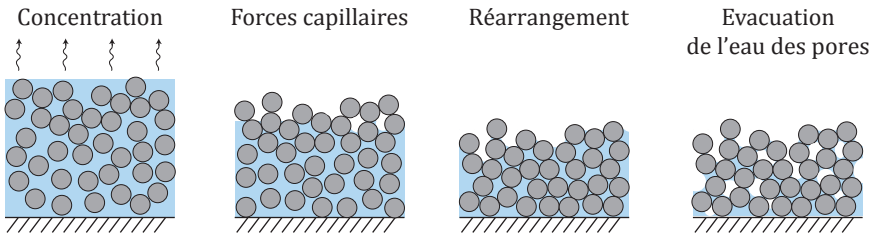
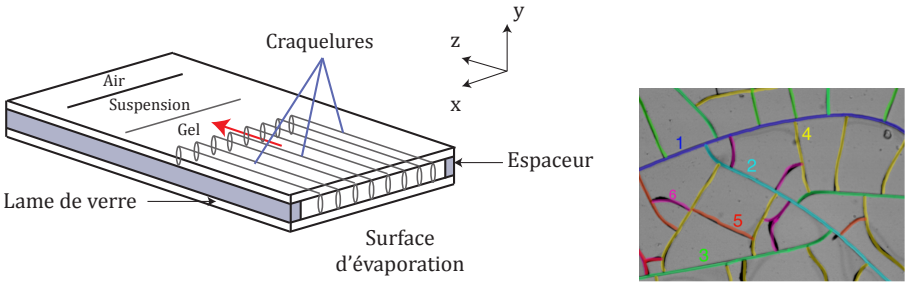


FIGURE 3.4 – Schémas montrant l'évolution d'une couche de dispersion colloïdale en cours de séchage. L'évaporation du solvant entraîne une concentration des particules, et les forces capillaires conduisent au développement de contraintes au sein de la couche.



(a) (b)

FIGURE 3.5 – (a) Réseau de craquelures parallèles en milieu confiné, par séchage directionnel. (b) Réseau isotrope montrant les générations successives de craquelures, indiquées par les numéros.

dans le gel conduit à la formation d'un réseau de craquelures parallèles entre elles comme sur la figure 3.5(a).

Dans le cas d'une couche adhérente à un substrat, un **séchage uniforme** conduit à la formation d'un réseau de craquelures isotropes loin des effets de bords. Celles-ci se forment de manière hiérarchique, c'est-à-dire par générations successives comme sur la figure 3.5(b). Une première craquelure se propage dans la couche, guidée par les tensions du milieu. Il s'ensuit une deuxième, qui, une fois propagée, s'approche de la première. Sa propagation est modifiée de manière à prendre en compte les changements de tension dues à la première craquelure et elle se connecte perpendiculaire à la première. Une fois formée, elle relaxe les tensions qui l'ont ouverte. Et ainsi de suite. Les craquelures envahissent donc peu à peu la couche. A la fin, les craquelures délimitent des fragments plus ou moins réguliers (il s'agit du même phénomène que l'on trouve dans la nature comme les boues asséchées par exemple). La taille moyenne des fragments croît avec l'épaisseur de la couche [111], [112], [15]. L'espacement entre craquelures est également un sujet de recherches, et il a été montré que les craquelures interagissaient entre elles lorsque leur espacement était inférieur à 10 fois l'épaisseur de la couche. Il ressort que l'adhésion de la couche avec le substrat est un paramètre primordial [113].

Au cours du séchage, les craquelures de première génération apparaissent en premier et témoignent donc des contraintes qui se sont accumulées dans la couche depuis le début du séchage, d'où l'intérêt de les étudier. La craquelure de première génération a été identifiée comme étant la plus longue et la plus ouverte [112]. Les craquelures des générations postérieures, permettent de relaxer les contraintes résiduelles. Pour clarifier, les craquelures de la génération $n+1$ n'apparaissent que suite aux contraintes résiduelles restantes après les craquelures de la génération n. Ces contraintes résiduelles dépendent ainsi du nombre des craquelures apparues auparavant.

Influence de l'épaisseur de la couche

Les morphologies de craquelures sont nombreuses et dépendent à la fois de la microstructure, de l'épaisseur de la couche déposée et de l'adhérence entre couches.

La figure 3.6 montre l'influence de l'épaisseur sur la morphologie du réseau de craquelures. Pour de faibles épaisseurs, les craquelures forment des jonctions isolées les unes des autres. Plus la couche est épaisse, plus elle emmagasine de l'énergie, qui, relaxée, se traduit en un réseau de plus en plus connecté.

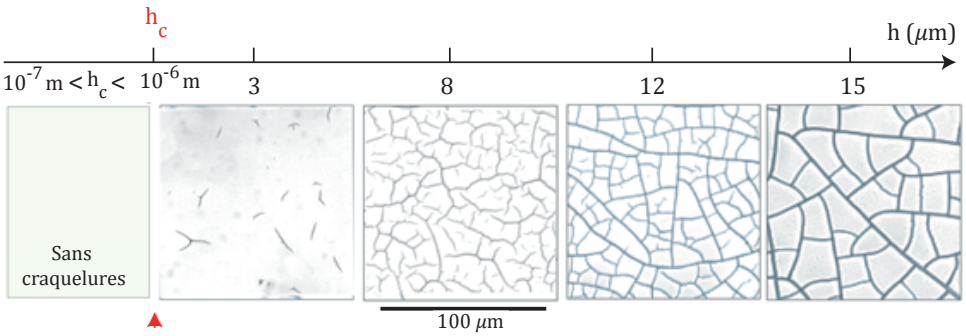


FIGURE 3.6 – Morphologies de craquelures d'une dispersion colloïdale de particules de latex (diamètre $\sim 0,1\ \mu m$, température de transition vitreuse $T_g = 100°C$) en fonction de l'épaisseur de la couche consolidée [15]. h_c est l'épaisseur critique en-dessous de laquelle aucune craquelure ne se forme.

Notons que l'épaisseur critique h_c introduite précédemment est l'épaisseur en-dessous de laquelle les couches ne craquèlent pas, puisque l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau est insuffisante pour que les craquelures se propagent [114], [115]. Cette épaisseur critique est définie par :

$$h_c = \frac{EG_c}{0.6\pi\sigma^2} \tag{3.4}$$

avec G_c est l'énergie critique de rupture par unité de surface (définie précédemment), et la contrainte σ est prise égale à la pression capillaire. Pour nos systèmes, cette épaisseur critique vaut donc 0,6 μm.

Une illustration de cette épaisseur critique peut être vue sur les peintures de Léonard de Vinci où il appliquait des couches très fines, de l'ordre de quelques microns. Il s'agit de la technique du Sfumato où des couches très diluées ont semble-t-il été déposées ; jusqu'à nos jours, ces couches ne présentent toujours pas de craquelures. Dans la suite, nous considérons des épaisseurs de couches supérieures à 1 μm.

L'effet de l'adhésion de la couche solide sur le substrat joue également un rôle important et a été mise en évidence par Groisman et Kaplan en 1994 [111]. Récemment, Nandakishore et Goehring (2016) ont couplé l'effet du substrat avec l'épaisseur de la couche. Ils ont créé un substrat rigide dont la surface a une forme sinusoïdale afin de montrer que la topographie de ce dernier joue une rôle déterminant sur les morphologies de craquelures. Ils ont fait varier l'épaisseur de la couche d'argile et ont montré que lorsque l'épaisseur de la couche était de l'ordre de grandeur de la périodicité du substrat, celui-ci influençait le réseau formé après séchage [116].

3.3 Ce que révèlent les craquelures

La complexité de la matière se reflète donc dans les craquelures nécessaires pour relaxer les tensions trop importantes. Les principaux **intérêts des morphologies de craquelures dues au séchage** sont qu'elles renseignent directement sur les **propriétés mécaniques** des couches puisque différentes morphologies apparaissent selon que le matériau soit fragile ou ductile [17]. Dans le cadre de peintures, leur étude permet d'en apprendre davantage sur la composition de la couche afin de remonter à l'origine géographique des matériaux employés et même d'authentifier une oeuvre d'art. De plus, la manière de peindre des artistes influence leurs coups de pinceau, et donc l'épaisseur des couches, qui, nous l'avons vue, est un facteur important influencant les réseaux de craquelures. Certains artistes faisaient en sorte que les traits des coups de pinceau soient visibles, notamment certaines peintures de Vincent van Gogh [40].

Il est également possible d'avoir une **information sur les conditions de séchage** : un séchage inhomogène dû probablement à une incompatibilité physico-chimique, entraîne un changement de propriétés mécaniques qui est à l'origine des craquelures prématurées. Pour les couches de peintures, le taux de séchage diffère d'une couche à une autre notamment à cause de la règle du "gras sur maigre", qui implique que les couches inférieures contiennent moins d'huile que les couches supérieures. De plus, l'incorporation d'additifs tels que des résines ou des siccatifs* ; le type d'huile utilisée, la quantité de pigments, le nombre de couches, la compatibilité (mouillage) entre couches, et les facteurs externes tels que la température et l'humidité influencent également le séchage.

Dans notre cas, l'ouverture des craquelures de première génération nous permettra d'accéder à certaines propriétés mécaniques puisqu'elles reflètent les contraintes qui se sont accumulées dans la couche depuis le début du séchage.

∗. La siccativité d'une huile est sa capacité à sécher à l'air, par oxydation et polymérisation.

3.4 Matériel et Méthodes

Dans cette partie, nous présentons les systèmes étudiés (couche picturale et dispersions colloïdales) et les méthodes employées afin de mesurer l'ouverture w des craquelures qui apparaissent en premier lors du séchage des dispersions colloïdales. Nous présentons les grandeurs importantes telles que l'épaisseur h et les propriétés mécaniques de la couche colloïdale déposée.

3.4.1 Couche picturale



FIGURE 3.7 – A gauche : photographie en lumière visible de la peinture "Jeanne d'Arc en prison", Louis Crignier, 1824, Musée de Picardie, Amiens, France. © C2RMF/A. Maigret. A droite : détail de l'épaule montrant un réseau de craquelures prématurées, très ouvertes.

La couche picturale étudiée est une huile sur toile du peintre français Louis Crignier, "Jeanne d'Arc en prison" (1824). Les mesures de l'ouverture des craquelures et leur profondeur ont été réalisées au niveau de l'épaule de Jeanne d'Arc (figure 3.7) où les craquelures sont très ouvertes, ce qui conforte l'hypothèse qu'il s'agit probablement de craquelures prématurées [45], [13], [46], [16].

La topographie de surface est déterminée à l'aide d'un microscope numérique 3D (HIROX) et sont présentées sur la figure 3.8. La focalisation différentielle permet de déterminer l'épaisseur de la couche picturale en focalisant : (i) sur le bas du profil (image 1 de la figure 3.8(a)) et (ii) sur la surface de la couche picturale (image 2 de la figure 3.8(a)). La figure 3.8(b) de gauche montre l'extension de la craquelure au sein de la sous-couche (ligne noire). L'image à droite décrit le même processus dans un système modèle constitué de couches stratifiées ; la sous-couche présente de fins filaments dans la direction des contraintes de tension (largeur de l'image : 500 μm).

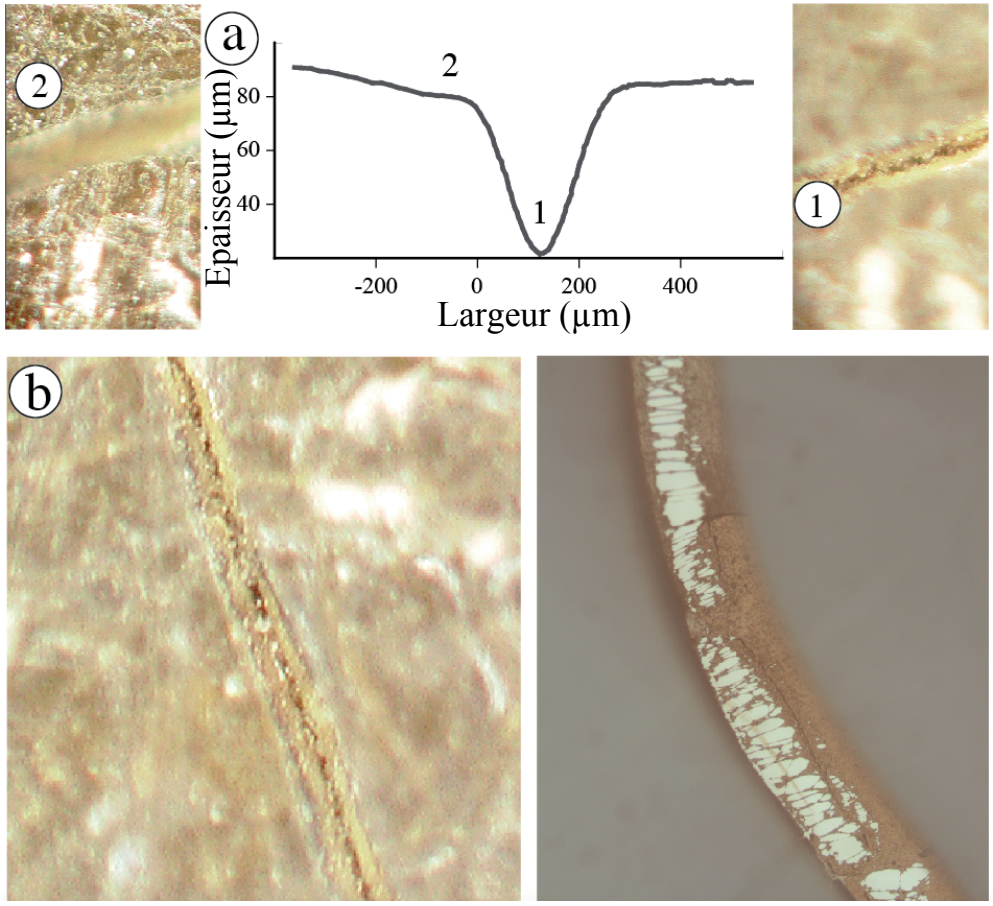


FIGURE 3.8 – (a) Profil transversal à la direction d'une craquelure, mesuré par focalisation différentielle à l'aide d'un microscope numérique 3D (HIROX) sur la peinture "Jeanne d'Arc en prison" ; l'image 1 est focalisée sur le bas du profil alors que l'image 2 est focalisée sur la surface de la couche picturale. (b) La craquelure s'étend en profondeur jusque dans la sous-couche. A gauche : focalisation sur la surface de la sous-couche d'une région du tableau "Jeanne d'Arc en prison". La ligne noire est l'extension de la craquelure au sein de la sous-couche. A droite : le même processus est observable dans un système modèle constitué de couches stratifiées ; la sous-couche présente de fins filaments dans la direction des contraintes de tension (largeur de l'image : 500 μm).

3.4.2 Dispersions colloïdales

Les trois dispersions colloïdales (Ludox de chez Sigma-Aldrich) ont une taille des particules proche de la rugosité des pigments de 10 à 100 nm [32]. * Elles ont été caractérisées par diffusion de neutrons aux petits angles dans le chapitre 2 et leurs caractéristiques sont indiquées dans la table 3.1. Le pH de ces dispersions est basique initialement ($pH \sim 9$). En l'absence d'évaporation, la stabilité des dispersions est assurée par une compétition entre les forces attractives de van der Waals et les forces de répulsion électrostatique (théorie DLVO).

∗. Il s'agit d'un ordre de grandeur car la rugosité des grains de pigments dépend du matériau et de la façon dont ils ont été broyés.

Système	2a (nm)	$\phi_{SiO_2,i}$	densité à 25 °C (g/mL)	pH	$\phi_{SiO_2,m}(\%)$
Ludox SM-30	10	0,15	1,21-1,24	9,7	30
Ludox HS-40	16	0,19	1,28-1,31	9,8	40
Ludox TM-50	26	0,30	1,4-1,44	9	50

TABLE 3.1 – Caractéristiques des 3 suspensions colloïdales étudiées. a : rayon des particules de silice, $\phi_{SiO_2,i}$: fraction volumique initiale en particules, $\phi_{SiO_2,m}$: fraction massique initiale.

Les grandeurs physiques que nous mesurons et les techniques utilisées pour les dispersions colloïdales sont regroupées dans la table 3.2.

Grandeur physique mesurable	**Technique de mesure**
Vitesse d'évaporation V_E	Gravimétrie
Ouverture de craquelure w	Traitement d'images
Epaisseur finale de la couche consolidée h	Microscopie optique par focalisation différentielle
Module d'Young E	Micro-indentation
Contrainte seuil σ_Y	Micro-indentation

TABLE 3.2 – Grandeurs physiques et techniques de mesure.

Protocole expérimental

Les substrats utilisés sont des boîtes de Pétri en verre. Leur nettoyage préalable se fait dans un bain d'eau déminéralisée contenant 5% de détergent (DECON-90). L'ensemble est mis pendant 15 min sous ultrasons, puis rincé à l'acétone, et enfin à l'éthanol. Finalement, le séchage se fait à 100°C dans une étuve. Ce protocole spécifique permet d'assurer une reproductibilité pour l'adhésion entre le gel colloïdal obtenu au cours du séchage et le substrat. Le substrat utilisé est non poreux, en verre afin d'avoir un substrat "infiniment" rigide par rapport à la couche déposée. Le séchage se fait à température ambiante et à un taux d'hygrométrie relative de 50 $\pm$ 5%. La durée du séchage s'étend de quelques heures pour les épaisseurs d'une dizaine de microns à une semaine pour les épaisseurs de l'ordre du mm. Une fois que toutes les craquelures sont apparues et envahissent toute la surface de la coupelle, nous considérons que le séchage est terminé (figure 3.9).

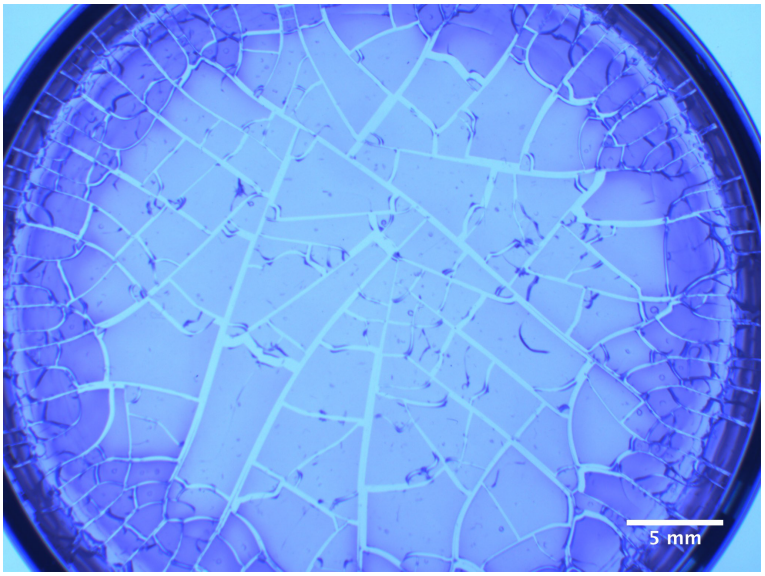


FIGURE 3.9 – Photo en vue de dessus d'une coupelle en verre (diamètre : 5,6 cm) sur laquelle une couche colloïdale a séché. Volume de Ludox HS40 ($a \sim 8\ nm$) déposé initialement : 3000 μL.

Vitesse d'évaporation V_E par gravimétrie

La vitesse d'évaporation V_E de l'eau caractérise la cinétique de séchage des dispersions colloïdales. Elle dépend de la température et du taux d'humidité relative RH du milieu environnant, que nous mesurons avec un hygromètre (DOSTMANN P755-LOG). La méthode de gravimétrie consiste à mesurer la masse de la dispersion au cours du temps. Un programme sous LabView* pilote l'acquisition qui se réalise à l'aide d'une balance Sartorius de précision (résolution de 10^{-5}g).

La figure 3.10 représente l'évolution de la masse de 10 mL de Ludox HS-40 en fonction du temps. En traçant la dérivée de la masse en fonction du temps (ligne en pointillées sur la figure 3.10), nous pouvons distinguer 2 régimes lors du séchage [117], [118]. Lors du premier régime ("Constant Rate Period"), la vitesse d'évaporation V_E est constante et définie par :

$$V_E = -\frac{1}{\rho_{eau} S_{evap}} \frac{dm}{dt} \tag{3.5}$$

où ρ_{eau} est la masse volumique du solvant qui s'évapore et S_{evap} est la surface d'évaporation.

Le solvant étant de l'eau, $\rho_{eau} = 1000\ kg.m^{-3}$ et nous trouvons une vitesse d'évaporation $V_E = 5.10^{-8}\ m.s^{-1}$ à $RH \sim 50\%$.

∗. Programme développé par Alban Aubertin, ingénieur au laboratoire F.A.S.T.

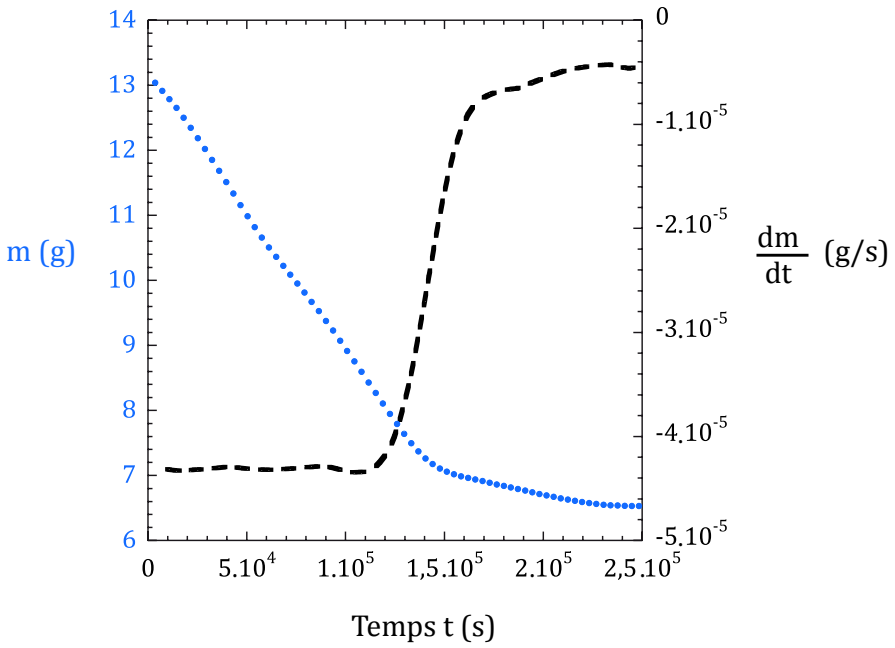


FIGURE 3.10 – Evolution de la masse en fonction du temps pour une dispersion colloïdale de Ludox HS-40 (diamètre des particules $a \approx 16\ nm$). Le volume initialement déposé est 10 mL. Ligne noire en pointillés : dérivée de la masse.

Ouverture w des craquelures de premières générations dans les dispersions colloïdales consolidées

La figure 3.11(a) est une photo en vue de dessus de 3 générations successives de craquelures formées après séchage dans une couche de Ludox SM-30 (particules de 5 nm de rayon). Le traitement d'images consiste à effectuer un seuillage de niveau de gris, une binarisation et une normalisation sous le logiciel Image J. Le profil de niveau de gris le long du trait [AB] (figure 3.11(b)) permet de déterminer l'ouverture w (figure 3.11(c)).

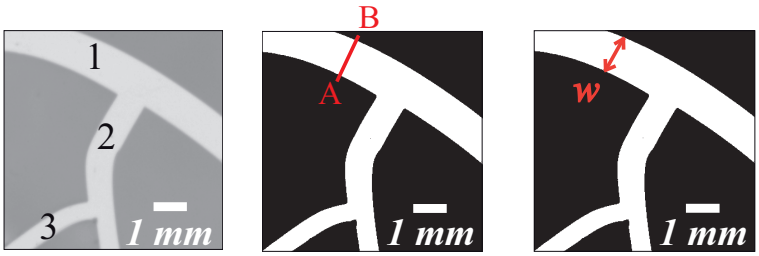
Les ouvertures sont mesurées au centre des boîtes de Pétri où le séchage est homogène et donne une couche d'épaisseur homogène. Les mesures sont faites à différents endroits d'un même échantillon (plusieurs craquelures de premières générations) et sont répétées sur des coupelles différentes afin d'obtenir une valeur moyenne de l'ouverture ainsi qu'une bonne statistique.

L'ouverture w des craquelures de première génération dépend de l'épaisseur h de la couche. Nous allons à présent détailler la méthode de mesure de h.

Epaisseur finale h de la couche colloïdale consolidée

L'épaisseur finale de la couche consolidée est déterminée par focalisation différentielle* à l'aide d'un microscope optique (LEICA D2500), avec un objectif x10, en mode transmission. L'épaisseur de la couche est la différence

*. Il s'agit de la même méthode utilisée pour la couche picturale du tableau "Jeanne d'Arc en prison" de la figure 3.8.



(a) (b) (c)

FIGURE 3.11 – Photo prise de dessus d'un échantillon de Ludox SM-30 ($a \sim 5\ nm$) après séchage. (a) 3 générations de craquelures sont indiquées par les numéros, et chaque génération n fait un angle de 90°avec la génération $n-1$. (b) Même photo après avoir effectué un seuillage de niveaux de gris, le profil de gris est tracé le long du segment [AB] et permet de déterminer en (c) w, l'ouverture de la première génération de craquelure.

de profondeurs entre la mise au point sur le dessus de la couche et la mise au point à l'interface couche/substrat. L'incertitude est donnée par plusieurs mesures au même endroit et vaut 3,5 μm. La gamme d'épaisseurs sondées est : 20 μm - 1,5 mm.

L'ouverture w des craquelures de première génération est relié à l'épaisseur h de la couche consolidée par le module élastique E de la couche et la contrainte seuil σ_Y de la couche avant rupture. Nous détaillons comment nous déterminons ces propriétés mécaniques de la couche colloïdale dans la partie ci-dessous.

Modules d'Young E et contraintes seuil σ_Y des couches colloïdales consolidées, déterminées par micro-indentation

Les expériences de micro-indentation permettent de déterminer expérimentalement les modules élastiques et les contraintes seuils de nos systèmes étudiés [119], [120].

Nous réalisons des expériences de charge/déchage avec un micro-indenteur (MHT-CSM Instruments Micro Indentation Testing, Anton Paar). Pour cela, une pointe sphérique (pointe Rockwell) pénètre dans la couche. La force permettant d'enfoncer la pointe sphérique est contrôlée, la profondeur de pénétration est mesurée. La résolution est égale à 20 mN pour la force appliquée. Elles consistent à suivre l'évolution de la force appliquée F en fonction de la profondeur de pénétration P_d de l'indenteur, afin de déterminer les propriétés élastiques du matériau. La courbe de charge est représentée en rouge sur la figure 3.12.

Nous choisissons d'utiliser un indenteur sphérique (de rayon $R_{indent} = 200$ microns, type Rockwell) afin de comparer la partie "charge" de la courbe d'indentation à la loi de contact de Hertz, dans la limite des petites déformations. Rappelons que la loi du contact de Hertz est donnée par l'équation suivante :

$$F = \frac{4\sqrt{R_{indent}}}{3(1-\nu^2)} E P_d^{\frac{3}{2}} \tag{3.6}$$

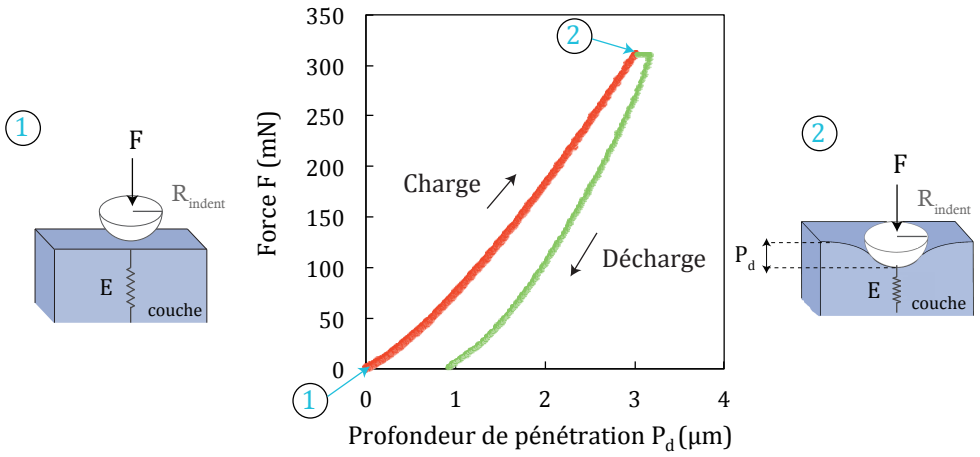


FIGURE 3.12 – Courbe de charge (en rouge) et décharge (en vert). L'indenteur est schématisé par une bille de rayon R_{indent} : (1) en début d'expérience, l'indenteur est en contact avec le substrat de module élastique E et de coefficient de Poisson ν. (2) En fin de charge, la force F et la profondeur de pénétration P_d sont maximales.

avec ν, le coefficient de Poisson de la couche. Nous prenons $\nu = 0{,}2$ selon des mesures d'acoustique [65].

La valeur de la force F à appliquer est choisie telle que le rapport F/S_{proj} soit comparable à la pression capillaire, S_{proj} étant la surface projetée de l'indenteur sur la surface du matériau.

$$\frac{F}{S_{proj}} = \frac{F}{\pi R_{indent}^2} \approx 8.10^5 Pa \tag{3.7}$$

La vitesse de charge et de décharge est fixée à 100 mN/min. Si le système est homogène et purement élastique, elle n'influence pas les mesures. En réalité, il y a toujours de la viscoélasticité, donc cette vitesse de charge a probablement une influence sur les mesures. Cependant, nous considérons la partie qui s'ajuste avec la loi de Hertz, qui décrit un système élastique.

La force appliquée F est mesurée en fonction de la profondeur de pénétration P_d dans des couches solides de 1mm d'épaisseur, adhérentes à une lame de verre, juste après que toutes les craquelures soient apparues.

3.5 Résultats et discussions

3.5.1 Modèle

Les étapes successives qui sont responsables de la formation d'un réseau de craquelures et de leur évolution sont décrites sur la figure 3.13. Au cours du séchage, des contraintes importantes se développent dans la couche et causent sa rétraction. Nous considérons que la pression atmosphérique ($\approx 10^5 Pa$) est négligeable devant la pression de Laplace, liée à la courbure des ménisques liquide/air à la surface d'évaporation du gel. Cette pression peut en effet at-

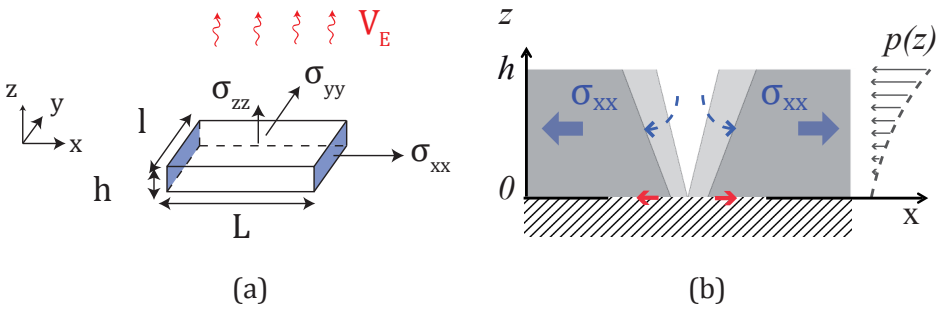


FIGURE 3.13 – (a) Contraintes normales induites suite au séchage. V_E : vitesse d'évaporation. (b) Schéma en vue de profil présentant une craquelure ouverte sur toute l'épaisseur de la couche. La distribution en pression dans les pores liquides est à l'origine des contraintes de séchage qui gouvernent l'ouverture de craquelures.

teindre une valeur maximale de l'ordre de $10^7 Pa$ (pression capillaire pour des pores de 10 nm de diamètre).

Le tenseur des contraintes est principalement dans le plan (xy) de la couche [*] et nous prenons seulement en compte la composante σ_{xx} dans la suite.

Le processus de rétraction est le résultat de la variation de pression dans les pores liquides, exprimée par l'équation (3.8) :

$$\sigma_{xx}(z,t) = \frac{1-2\nu}{1-\nu}(p_0 - p(z,t)) \tag{3.8}$$

avec p_0, la pression initiale correspondant à un matériau soumis à aucune contrainte [†] et $p(z,t)$, la pression locale dans un pore liquide, à l'instant t et à la profondeur z dans la couche poreuse.

Ainsi, pour quantifier la contrainte due au séchage, il faut utiliser la théorie de la poroélasticité, présentée dans le chapitre 1, qui fait intervenir la dynamique des fluides, et la mécanique des solides.

Dans l'état gel, la distribution de la pression dans les pores liquides satisfait l'équation différentielle (3.9) :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \tag{3.9}$$

où $D_p = \frac{\kappa E}{\eta}$ est la diffusivité, également appelée coefficient de consolidation (exprimée en $m^2.s^{-1}$), E est le module élastique du gel (en Pa), η est la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s) et κ, la perméabilité du gel poreux (en m^2).

En tenant compte des conditions aux limites de l'interface couche-air où a lieu l'évaporation, nous avons la vitesse d'évaporation V_E qui est égale à la vitesse donnée par la loi de Darcy v_{Darcy} : $v_{Darcy} = \frac{-\kappa \Delta P}{\eta h}$ avec ΔP, la différence de pressions gouvernant l'écoulement.

∗. La force qui s'exerce dans chaque direction est la même, donc $\sigma_{xx} hl = \sigma_{zz} Ll$ (voir figure 3.13(a)). $\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{zz}} = \frac{L}{h} >> 1$, d'où $\sigma_{xx} >> \sigma_{zz}$.

†. Le gel est uniforme. On suppose que la pression est uniforme à t = 0, et égale à p_0.

Il vient donc que : $\frac{\partial p}{\partial z}\ |_{z=h} = -\frac{V_E \eta}{\kappa}$, les variations spatiale et temporelle de la pression dans un pore $p(z,t)$ sont calculées. La distribution verticale en pression dans une couche est illustrée sur la figure 3.13 (b).

Une solution analytique de l'équation (3.9) est donnée par G.W. Scherer (1989) [117] : à l'interface air-gel, la pression la plus importante dans le liquide conduit à la contrainte de séchage : $\sigma_{xx}(z=h,t) = \frac{1-2\nu}{1-\nu}\Big(\big(p_0 + \frac{hV_E\eta}{3\kappa}\big) + \frac{V_E E}{h}t\Big)$.

En considérant une couche d'épaisseur d'une centaine de microns, une vitesse d'évaporation de $5.10^8\ m.s^{-1}$, une perméabilité de l'ordre de $\kappa \sim a^2 \sim 10^{-17}\ m^2$ (avec $a = 5.10^{-9}\ m$) et un module élastique de l'ordre de $10^9\ Pa$:

$p_0 + \frac{hV_E\eta}{3\kappa} \sim 10^5 + \frac{10^{-4}\times 5.10^{-8}\times 10^{-3}}{3\times 10^{-17}} \sim 10^5 + 10^2 \sim 10^5\ Pa$

$\frac{hV_E\eta}{3\kappa} \sim \frac{10^{-4}\times 5.10^{-8}\times 10^{-3}}{3\times 10^{-17}} \sim 10^2\ Pa$

$\frac{V_E E}{h}t \sim \frac{5.10^{-8}\times 10^9}{10^{-4}}t \sim 10^5 t\ Pa.s^{-1}$

En prenant un temps caractéristique de séchage $t \sim t_D = \frac{h}{V_E}$, nous avons : $\frac{V_E E}{h}t_D \sim 10^9\ Pa$, d'où $p_0 + \frac{hV_E\eta}{3\kappa} << \frac{V_E E}{h}t$. Il advient alors :

$$\sigma_{xx}(z=h,t) \sim \frac{1-2\nu}{1-\nu}\Big(\frac{V_E E}{h}t\Big) \tag{3.10}$$

Cependant, une contrainte de séchage qui s'accroît indéfiniment avec le temps, comme le prédit l'équation (3.10), n'est pas physique. En réalité, elle atteint un seuil qui traduit la réponse plastique du matériau.

Généralement, ce seuil de plasticité apparaît à un instant t_Y tel que :

$$\bar{\sigma}_{xx}(t_Y) = \sigma_Y \tag{3.11}$$

avec σ_Y, la contrainte seuil de plasticité du matériau et $\bar{\sigma}_{xx}$, la contrainte de séchage, moyennée sur l'épaisseur de la couche.

Par définition, nous avons :

$$\bar{\sigma}_{xx} = \frac{1}{h}\left[\int_0^h \sigma_{xx}(z,t)\,\mathrm{d}z\right] \tag{3.12}$$

Il apparait que l'intégration sur l'épaisseur de la couche donne exactement la valeur de la contrainte à l'interface, ainsi :

$$\bar{\sigma}_{xx}(t) = \sigma_{xx}(z=h,t) = \frac{1-2\nu}{1-\nu}E\frac{t}{t_D} \sim E\frac{t}{t_D} \tag{3.13}$$

où $t_D = \frac{h}{V_E}$ est le temps caractéristique de séchage pour une épaisseur h de liquide.

Dans le cas d'une couche solide qui adhère à une couche sous-jacente infiniment plus dure, les craquelures pénètrent sur toute l'épaisseur de la couche fine, jusqu'au niveau de la sous-couche. Cependant, les craquelures n'affectent pas mécaniquement cette dernière. Dans ce cas, l'ouverture finale d'une craquelure est définie par un équilibre entre la rétraction de la couche et la friction couche/sous-couche qui limite l'expansion de la craquelure (figure 3.14).

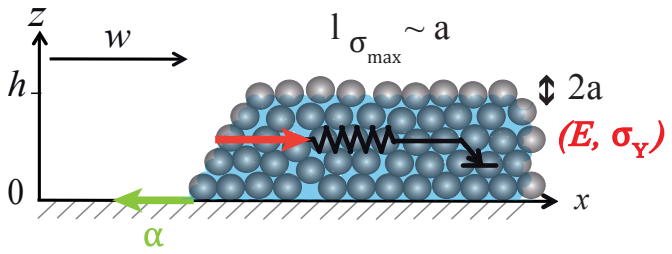


FIGURE 3.14 – L'ouverture de craquelure w pour une couche d'épaisseur h résulte de la compétition entre rétraction de la couche de module élastique E et de contrainte seuil σ_Y ; et la friction visqueuse (coefficient α). La majorité des contraintes se concentrent sur une épaisseur $l_{\sigma,max} \approx a$ lors du séchage.

La force de rétraction due au séchage est égale à $T_{rétraction} = \bar{\sigma}_{xx}(t)hl$. L'adhésion entre la couche colloïdale et le substrat est gouvernée principalement par des forces capillaires (ponts capillaires) [121], et la force de cisaillement due à la friction avec le substrat est supposée varier linéairement avec la force visqueuse : $F_{friction} = \beta\frac{dx}{dt}$ avec $\frac{dx}{dt}$, la vitesse de glissement entre la couche et sa sous-couche. En supposant que tout se passe de manière quasi-statique [106], nous avons :

$$T_{rétraction} = F_{friction} \tag{3.14}$$

$$\bar{\sigma}_{xx}(t)hl = \beta\frac{dx}{dt} \tag{3.15}$$

Par unité de longueur (direction y),

$$\bar{\sigma}_{xx}(t)h = \frac{\beta}{l}\frac{dx}{dt} = \alpha\frac{dx}{dt} \tag{3.16}$$

La force visqueuse par unité de longueur s'exprime donc : $\alpha\frac{dx}{dt}$, où α est le paramètre de friction visqueuse du gel. $\alpha > 0$ et est exprimée en $Pa.s$.

Or $\bar{\sigma}_{xx}(t) = \sigma_{xx}(z = h, t) = \frac{1-2\nu}{1-\nu}E\frac{t}{t_D}$. De plus, puisque la contrainte de séchage est maximale à la surface (du fait de l'évaporation), la longueur sur laquelle s'applique la contrainte est réduite à la longueur $l_{\sigma,max}$. $l_{\sigma,max}$ représente la longueur sur laquelle la contrainte est maximale. Elle est supposée être proche du diamètre $2a$ des particules qui constituent la couche [122].

$$\frac{1-2\nu}{1-\nu}E\frac{t}{t_D}l_{\sigma,max} = \alpha\frac{dx}{dt} \tag{3.17}$$

En intégrant l'équation (3.17) *, nous trouvons une relation non linéaire entre l'ouverture de la craquelure et le temps, pour une couche purement élastique :

$$x(t) = \frac{1-2\nu}{1-\nu}\frac{l_{\sigma,max}}{2}\frac{V_E E}{h}\frac{1}{\alpha}t^2 \tag{3.18}$$

La limite d'élasticité d'un matériau est atteinte à l'instant t_Y défini par † :

$$t_Y = \frac{\sigma_Y}{E}\frac{h}{V_E} \tag{3.19}$$

Finalement, à l'instant t_Y, l'ouverture finale de la craquelure $w = x(t_Y)$ vaut :

$$w = \frac{1-2\nu}{1-\nu}\frac{l_{\sigma,max}}{2}\frac{\sigma_Y^2}{EV_E}\frac{1}{\alpha}h \tag{3.20}$$

Il est important de souligner que l'équation (3.20) n'est valide que pour une épaisseur de couche supérieure à l'épaisseur critique h_c. Nous pouvons remarquer que la contrainte de séchage est distribuée inégalement dans une craquelure ouverte, et nous supposons que ceci n'affecte pas le modèle présenté ci-dessus [123], [124].

3.5.2 Temps d'apparition des générations de craquelures

La figure 3.15(b) montre des générations successives d'un réseau de craquelures de séchage. La figure 3.15(a) comporte 5 diagrammes spatio-temporels pour les générations 1 à 5 de craquelures. L'axe vertical représente le temps alors que l'axe horizontal est une coordonnée spatiale dans la direction de l'élargissement des craquelures. Pour chaque génération, la flèche bleue indique l'initiation d'une craquelure.

Pour la craquelure de génération 1, au cours du temps, nous voyons que la position des lèvres de la craquelure change : la craquelure s'élargit. L'ouverture finale de la craquelure de première génération est $w = x(t_Y)$, avec x, la différence des positions des 2 lèvres de la craquelure.

Pour les craquelures des générations 2 à 5, l'initiation se fait de plus en plus tard. Le délai temporel entre l'initiation des craquelures des générations 1 et 2 est seulement de quelques secondes alors qu'il peut atteindre quelque dizaines de secondes entre les générations 2 et 3 (représenté par Δt). Ce retard n'est pas bien défini car il dépend d'un grand nombre de paramètres influençant la formation des générations successives comme la vitesse de séchage ou la densité de défauts au sein de la couche. Néanmoins, nous supposons que les propriétés de cette couche ne sont pas modifiées sur la durée où les craquelures s'élargissent.

∗. La constante d'intégration est nulle car x(t=0)=0.

†. Dans l'équation (3.10), le seuil de plasticité est défini par : $\sigma_Y = \sigma_{xx}(z = h, t_Y) \sim \frac{V_E E}{h} t_Y$.

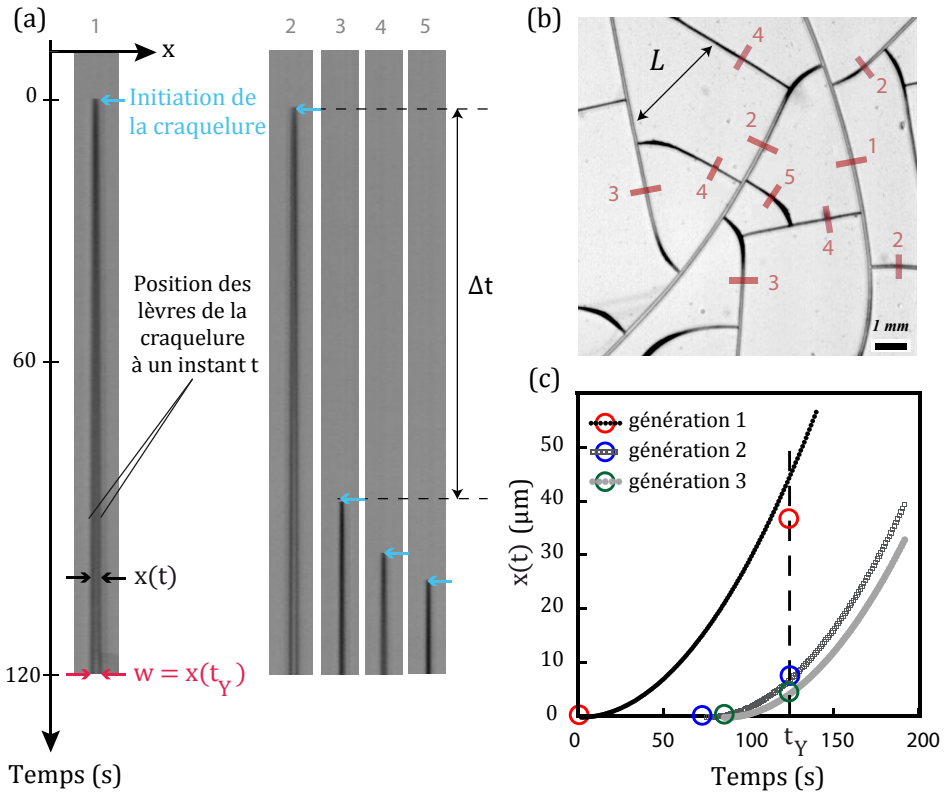


FIGURE 3.15 – (a) Diagrammes spatio-temporels correspondant à des générations successives de craquelures de l'image (b). Les générations de craquelures sont numérotées de 1 à 5. (b) Formation hiérarchique d'un réseau de craquelures dans une couche de Ludox HS40. L est la distance moyenne entre craquelures. (c) Ouverture de craquelures individuelles pour les générations 1, 2, 3 au cours du temps ; les cercles sont des mesures déduites des diagrammes spatio-temporels de (a) à l'initiation de la craquelure et à l'état final. Les lignes pleines correspondent à l'équation (3.18). Ligne verticale en pointillés correspondant à l'instant t_Y où le système se fige du fait de sa plasticité.

Chaque craquelure ne présente pas une même ouverture à l'état final de la formation du réseau à cause de ce retard d'initiation des craquelures de générations successives. Comme le montrent les figures 3.15(a) et (b), l'ouverture de la craquelure décroît avec l'ordre de la génération.

La ligne verticale en pointillés sur la figure 3.15(c) correspond au temps t_Y, où le matériau gélifie et nous supposons qu'à cet instant, le matériau devient plastique. Les courbes représentent la variation temporelle de l'ouverture d'une craquelure, selon le modèle simple décrit par l'équation (3.18). Ainsi, la mesure de l'ouverture finale de craquelures est la valeur correspondante à l'intersection entre la courbe et la ligne verticale en pointillés. La variation temporelle pour l'ouverture est supposée être la même pour toutes les générations : les courbes $w(t)$ sont seulement translatées dans le temps. En conséquence, la génération n aura une craquelure moins large que celle de la génération $n-1$.

3.5.3 Modules élastiques et contraintes seuil de plasticité

Lorsque la couche atteint le seuil de plasticité, le réseau de craquelures n'évolue plus et se fige, ce qui fixe l'ouverture des craquelures. Ce seuil détermine donc l'ouverture finale des craquelures. Il est alors essentiel de quantifier les propriétés mécaniques du matériau, en particulier le module élastique et la contrainte seuil qui contrôlent l'ouverture finale des craquelures. Ces mesures sont réalisées par micro-indentation (voir le partie 3.4.2). Pour de faibles forces appliquées (faibles déformations), la réponse élastique des matériaux nous permet d'estimer un module élastique par la loi du contact de Hertz (figure 3.16).

Sur la figure 3.16 (a), la force appliquée est tracée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe sphérique (pointe Rockwell) pour les trois dispersions de Ludox. L'insert est une représentation log-log et montre que $F \propto P_d^{\frac{3}{2}}$ et donc le matériau répond de façon purement élastique (dans la limite des petites déformations [125]). Cependant, au-delà d'une force critique, l'écart avec la loi de Hertz suggère que le matériau devient plastique. La dérivée de la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration dF/dP_d permet de mieux visualiser cet écart à la loi de Hertz (voir figure 3.16 (b)).

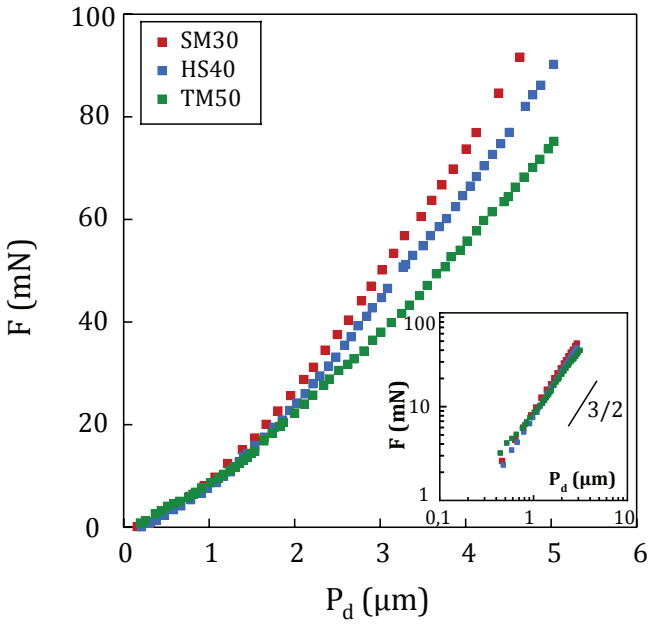
De plus, plus la taille a des particules est petite, plus le module d'Young E est grand, c'est-à-dire que plus le milieu est rigide [126].

La profondeur de pénétration critique, $P_{d,c}$ (correspondant au seuil de plasticité), donne une valeur de la contrainte seuil selon Johnson (1985) [125], Yan *et al.* (2008) [127] :

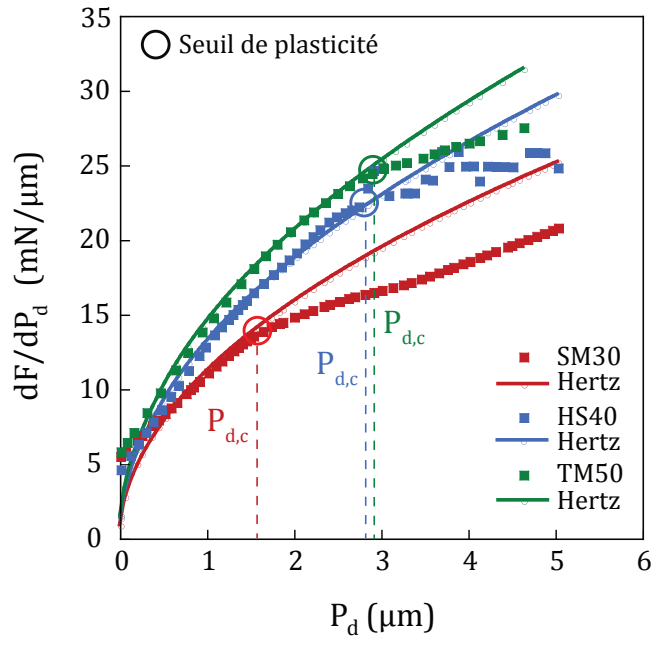
$$\sigma_Y = 0,434E\sqrt{\frac{P_{d,c}}{R_{indent}}} \tag{3.21}$$

Notons que $P_{d,c}$ augmente avec la taille des particules, alors que le module élastique a un comportement inverse, ce qui conduit à une contrainte seuil qui est inversement proportionnelle à la taille des particules (Table 3.3), comme Goehring *et al.* (2013) l'ont prédit et l'ont obtenu expérimentalement [128].

Concernant la couche picturale, Genty-Vincent *et al.* (2015) ont identifié le pigment bleu utilisé par l'artiste pour peindre l'épaule et la robe de Jeanne d'Arc : il s'agit de l'azurite [129]. La composition de la peinture à base d'azurite peut néanmoins varier selon la proportion de pigments, de liant, ou d'addition de charge ($CaCO_3$). Par conséquent, les propriétés mécaniques peuvent varier avec la composition de la peinture. Etant donné la complexité d'une telle peinture, nous utilisons la valeur extraite des travaux de Mecklenburg et Tumosa (1991) [130]. Ils ont effectué des mesures de traction uniaxiale sur des mélanges d'azurite avec de l'huile de lin pressée à froid, âgés de 7,5 années.



(a)



(b)

FIGURE 3.16 – Propriétés mécaniques des 3 couches colloïdales. (a) Evolution de la force appliquée F en fonction de la profondeur de pénétration P_d dans le matériau. Insert : représentation log-log montrant un comportement élastique : $F \propto P_d^{3/2}$. (b) $dF/dP_d = f(P_d)$. Les points correspondent aux mesures, et les lignes, au modèle purement élastique du contact de Hertz. Le seuil entre élasticité et plasticité est indiqué par des cercles, qui correspondent à la déviation avec la loi de Hertz et donne la profondeur de pénétration critique, $P_{d,c}$.

La figure 3.17 montre l'évolution de la force appliquée divisée par la section de l'échantillon F/S, en fonction de l'élongation ϵ, en échelle log-log. Les lignes en pointillés rouges montrent 2 pentes : lorsque le matériau est élastique pour de faibles déformations, et lorsque le matériau devient plastique après avoir atteint le seuil de plasticité. Ceci nous permet d'estimer le module élastique E et le seuil de plasticité de la peinture, σ_Y (voir table 3.3).

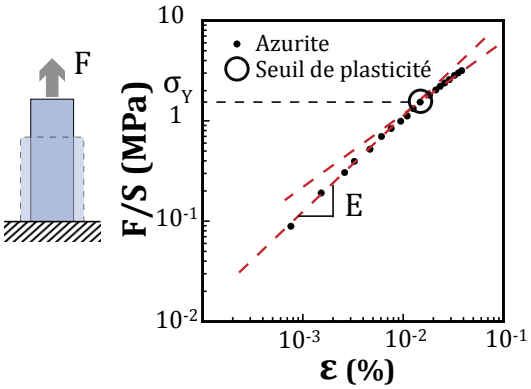


FIGURE 3.17 – Mesures par traction uniaxiale du comportement mécanique d'un mélange d'azurite (pigment bleu) avec de l'huile de lin pressée à froid, âgé de 7,5 années, à RH = 50%. Données extraites des travaux de Mecklenburg et Tumosa (1991) [130] où la force appliquée divisée par la section de l'échantillon est représentée en fonction de l'élongation ϵ en % (échelle log-log). Les lignes en pointillés rouges sont une aide visuelle pour visualiser un changement de pentes entre élasticité et plasticité. Le cercle indique le seuil de plasticité du matériau. E : module élastique, σ_Y : contrainte seuil de plasticité.

Les résultats sont rassemblés dans la Table 3.3 pour les couches issues du séchage des 3 dispersions colloïdales. t_Y est l'échelle de temps pour atteindre la contrainte seuil.

Solides Gels	E $(\times 10^8 Pa)$	σ_Y $(\times 10^7 Pa)$	t_Y $(\times 10^2 s)$
Ludox SM-30	$4,4 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,6$	$1,04$
Ludox HS-40	$4,0 \pm 0,8$	$2,2 \pm 0,6$	$1,06$
Ludox TM-50	$3,4 \pm 0,8$	$1,4 \pm 0,6$	$0,79$
Couche picturale	$3,4$	$1,4 \pm 0,8$	—

TABLE 3.3 – Mesures des propriétés mécaniques par micro-indentation réalisées 10 min après la formation du réseau complet de craquelures (mêmes conditions de séchage). E : module élastique ; σ_Y : contrainte seuil ; t_Y : temps nécessaire pour atteindre le seuil de plasticité du matériau. Les données pour la couche picturale sont tirées de [130] en supposant que l'azurite est le pigment bleu utilisé par Louis Crignier sur son tableau "Jeanne d'Arc en prison" (1824).

3.5.4 Ouvertures de craquelures

Systèmes modèles

Afin de tester la validité de l'équation (3.20), les ouvertures de craquelures de première génération, ont été mesurées et tracées sur le graphe de la figure 3.5.4(a). L'abscisse représente l'épaisseur de la couche, et la gamme d'épaisseurs s'étend de $[10^{-5};10^{-3}]$ m. Dans cette gamme d'épaisseurs, l'ouverture augmente linéairement avec l'épaisseur de la couche consolidée. Les lignes en pointillés et pleines correspondent à l'équation (3.20), dans laquelle nous avons injecté les propriétés mécaniques mesurées par micro-indentation (voir la Table 3.3). La vitesse d'évaporation pour la fin du séchage est prise égale à $V_E = 5.10^{-8}\ m.s^{-1}$ (pour nos conditions de séchage). **La longueur $l_{\sigma,max} \approx a$ et le paramètre de friction visqueuse α, sont 2 paramètres que nous déterminons** (voir la Table 3.4).

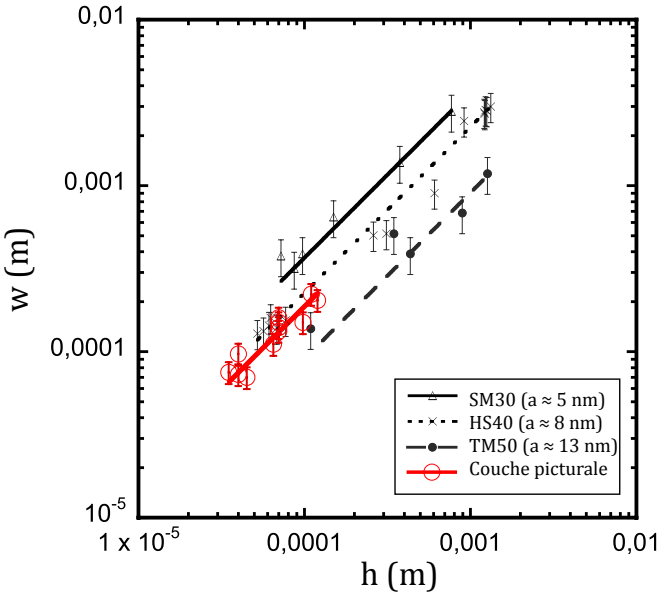
Les meilleurs ajustements donnent : $\alpha_{TM50} = 49,0 \pm 1,9 \times 10^3$ Pa.s ; $\alpha_{HS40} = 37,4 \pm 0,9 \times 10^3$ Pa.s et $\alpha_{SM30} = 10,0 \pm 0,2 \times 10^3$ Pa.s.

Système	E (Pa)	σ_Y (Pa)	ν	V_E $(m.s^{-1})$	$l_{\sigma,max}$ (m)	α $(Pa.s)$
Systèmes modèles	microindentation		0,2[b]	gravimétrie	paramètre	paramètre
Couche picturale	littérature[a]		0,2[b]	littérature[c]	paramètre	paramètre

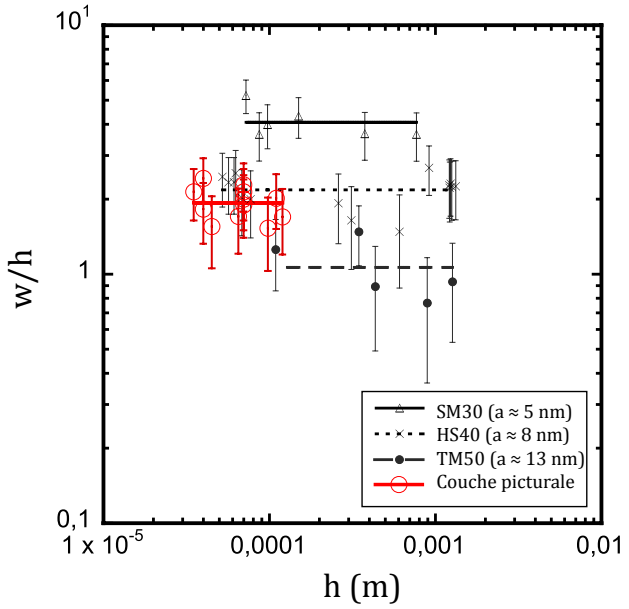
TABLE 3.4 – Détermination des grandeurs de l'équation (3.20). [a] : Données pour le module élastique et la contrainte seuil de l'azurite [130]. [b] : justification du coefficient de Poisson [65]. [c] : V_E est supposée être égale à $5.10^{-8} m.s^{-1}$. [d] : $l_{\sigma,max} \approx a$ [122].

La figure 3.5.4(b) représente l'ouverture de craquelure normalisée w/h en fonction de l'épaisseur de la couche. Nos mesures expérimentales sont en accord avec la prédiction théorique de l'équation (3.20), représentées par les lignes horizontales pleines et en pointillés. En effet, la grandeur w/h est indépendante de h.

Dans le cas du Ludox HS-40, ces valeurs satisfont bien la variation temporelle pour l'ouverture des craquelures en fonction du temps donnée par l'équation (3.18) (voir le graphe de la figure 3.15(c) où les mesures sont indiquées par des cercles). Nous avons comparé les valeurs déterminées par ajustements avec celles de travaux précédents effectués dans l'équipe [121]. Dans cette référence, des expériences de délamination ont montré que l'adhésion entre le gel colloïdal et le substrat était due aux forces capillaires, proches de l'interface gel/substrat. En effet, il existe quelques ponts capillaires (air dans le liquide résiduel) au voisinage du substrat, qui sont responsables d'interactions attractives fortes. Après une durée proche de 24h, lorsque le solvant est totalement évaporé du gel, nous observons que la couche n'adhère plus au substrat. L'énergie d'adhésion par unité de surface trouvée est égale à la tension de surface eau/air.



(a)



(b)

FIGURE 3.18 – (a) Evolution linéaire de l'ouverture w en fonction de l'épaisseur h. L'équation (3.20) donne $w = \frac{1-2\nu}{1-\nu}\frac{l_{\sigma,max}}{2}\frac{\sigma_Y^2}{EV_E}\frac{1}{\alpha}h$. (b) $w/h = f(h)$ en échelle log-log. Les mesures ont été faites sur les 3 systèmes modèles (Ludox) et sur la couche picturale du tableau "Jeanne d'Arc en prison". Chaque point correspond à une valeur moyenne réalisée sur plusieurs craquelures de première génération. Les lignes horizontales correspondent à l'équation (3.20), en utilisant les valeurs E et σ_Y obtenues par microindentation pour les systèmes modèles et dans la littérature pour la couche picturale. Les paramètres d'ajustement sont le paramètre de friction α, et la longueur sur laquelle les contraintes sont maximales $l_{\sigma,max}$.

Nous pouvons alors estimer une valeur du coefficient de friction, à partir de la pression capillaire $\frac{\gamma}{a}$ et du temps caractéristique du procédé de rétraction $\frac{a}{V_E}$. Finalement, $\alpha \approx \frac{\gamma}{a} \times \frac{a}{V_E} \approx \frac{\gamma}{V_E} \approx 10^5 Pa.s$, ce qui correspond aux ordres de grandeurs obtenus avec les ajustements des courbes $w/h = f(h)$.

Couche picturale

Les mesures expérimentales d'ouverture de craquelures ont été réalisées sur une couche picturale : le tableau de Louis Crignier, représentant "Jeanne d'Arc en prison" *. En particulier, dans la région de l'épaule de Jeanne d'Arc, les craquelures présentent de larges ouvertures, suggérant qu'il s'agisse de craquelures prématurées. Les mesures sont représentées par des cercles sur la figure 3.5.4.

La ligne horizontale rouge sur la figure (b), représente le modèle proposé : l'équation (3.20) dans laquelle sont injectés les valeurs de E et de σ_Y trouvés dans la littérature. Les mesures expérimentales directes sur la peinture sont en accord avec le modèle comme le montre la figure 3.5.4. Le paramètre de friction visqueuse qui s'ajuste avec les données expérimentales est égal à $\alpha = 1,33 \pm 0,10 \times 10^3$ Pa.s. Cette friction visqueuse est plus faible que dans le cas d'un gel de silice se rétractant sur un substrat en verre. Ceci peut être dû au taux d'évaporation, ou à la tension de surface, qui ne sont pas bien connus ni bien définis dans le cas de la couche picturale.

La Table 3.5 rassemble les résultats obtenus par ajustement des courbes expérimentales avec le modèle proposé.

Solides Gels	α $(Pa.s)$	$l_{\sigma,max}$ (m)
Ludox SM-30	$(10,0 \pm 0,2) \times 10^3$	$(3,7 \pm 0,07) \times 10^{-9}$
Ludox HS-40	$(37,4 \pm 0,9) \times 10^3$	$(9,3 \pm 0,2) \times 10^{-9}$
Ludox TM-50	$(49,0 \pm 1,9) \times 10^3$	$(10,3 \pm 0,8) \times 10^{-9}$
Couche picturale	$(1,33 \pm 0,10) \times 10^3$	$(0,6 \pm 0,02) \times 10^{-9}$

TABLE 3.5 – Paramètres du modèle déterminés par ajustement. α : paramètre de friction visqueuse ; $l_{\sigma,max}$: longueur sur laquelle les contraintes sont maximales.

∗. Les mesures ont été réalisées par Anaïs Genty-Vincent, Clémentine Bossy, Ludovic Pauchard et Frédérique Giorgiutti-Dauphiné au C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France).

3.6 Résumé du chapitre

Nous avons réalisé des expériences de séchage de dispersions aqueuses contenant des nanoparticules de silice. Nous avons présenté nos **mesures d'ouvertures de craquelures en fonction de l'épaisseur de la couche consolidée**. Des mesures similaires ont été réalisées sur un réseau de craquelures probablement prématurées, sur une peinture sur toile. La **micro-indentation** nous a permis de mesurer des modules élastiques ainsi que des contraintes seuil des systèmes colloïdaux. En ce qui concerne la peinture, nous avons utilisé des valeurs trouvées dans la littérature. Nous avons proposé un modèle simple, basé sur un **équilibre entre les forces liées au séchage de la couche** et **les forces de friction visqueuse**, qui s'exercent entre la couche et le substrat.

Nous avons trouvé une **relation linéaire entre l'ouverture des craquelures et l'épaisseur**, et qui dépend des propriétés mécaniques du gel colloïdal. En particulier, **la contrainte seuil du matériau et son module élastique déterminent l'ouverture finale des craquelures de séchage de première génération.**

Les données expérimentales sont en accord avec le modèle proposé, et le paramètre de friction visqueuse α que nous déterminons est de l'ordre de grandeur du produit de la pression capillaire par un temps de séchage, et confirme l'hypothèse de la présence de ponts capillaires entre la couche et le substrat.

Ce modèle peut ainsi être appliqué pour déterminer des contraintes seuil et des modules élastiques de couches picturales.

Nous allons à présent nous intéresser aux fragments entre craquelures. Dans le chapitre suivant, nous utiliserons l'imagerie de neutrons afin de caractériser ces milieux poreux.

Chapitre 4

Caractérisation d'un milieu poreux et imprégnation de liquide par imagerie de neutrons

Sommaire

4.1 Introduction sur l'imagerie de neutrons 140
4.2 Matériel et méthode 141
4.2.1 Station d'imagerie IMAGINE et principe de l'imagerie 141
4.2.2 Formation des milieux poreux 142
4.2.3 Traitement d'images 142
4.3 États statiques de l'imprégnation 146
4.3.1 Mesure du coefficient d'atténuation de l'eau 147
4.3.2 Porosités 148
4.4 Dynamique d'imprégnation 151
4.4.1 Ecoulement dans un milieu poreux : loi de Darcy . . 151
4.4.2 Loi de Lucas-Washburn et rayons effectifs de pores . 151
4.4.3 Perméabilité des milieux poreux 155
4.5 Elargissement du front d'imprégnation 156
4.6 Résumé sur l'imagerie de neutrons 159

4.1 Introduction sur l'imagerie de neutrons

Les neutrons sont très utilisés dans la recherche liée au patrimoine culturel [131]. En effet, puisqu'ils peuvent pénétrer dans les matériaux jusqu'à des profondeurs de l'ordre du cm* sans que l'intensité ne soit diminuée, ils peuvent révéler la présence de matériaux ou de structures cachées à l'intérieur d'objets d'art. Les techniques de neutrons sont quantitatives et non destructives†, et constituent donc un moyen précieux dans le domaine des sciences du patrimoine. Plusieurs sont utilisées : tout d'abord, l'**analyse par activation neutronique instrumentale** (AANI) permet une analyse de la composition élémentaire. L'échantillon à analyser est irradié par les neutrons qui excitent les noyaux des atomes. Les mesures de radioactivité des isotopes radioactifs artificiellement créés, permet d'identifier tous les atomes et de les quantifier. Ensuite, l'**imagerie de neutrons** regroupe la **radiographie** (image 2D) et la **tomographie** (image 3D), et repose sur l'atténuation de la transmission du faisceau incident à travers un objet. Enfin, la **diffraction de neutrons** donne une information directe sur la structure des matériaux sondés.

L'**autoradiographie par activation neutronique** est une autre technique, elle aussi non-destructive, qui est très utilisée pour l'analyse de tableaux dès les années 1960 [132]. Elle consiste à éclairer un échantillon avec un faisceau incident de neutrons, qui, absorbés, vont produire des isotopes. La première peinture du 20ème siècle à être examinée par cette méthode est un tableau dont Amedeo Modigliani serait l'auteur, Schröder-Smeibidl *et al.* (2206) avaient pour but d'apprendre davantage sur les techniques (pigments, traces de pinceaux) dans les peintures modernes ; et de trouver une signature de l'artiste afin d'authentifier l'oeuvre. Bien qu'aucune signature n'ait été découverte, les auteurs sont optimistes pour des travaux futurs sur la composition en pigments des peintures modernes, et sur la compréhension de la genèse des oeuvres [133]. Pour ce faire, l'imagerie de neutrons est couplée à d'autres techniques comme la fluorescence aux rayons X [134], [135] ou la résonance magnétique nucléaire [136].

Boon *et al.* (2015) ont effectué des travaux originaux par **radiographie classique** leur permettant de visualiser la rétention de l'humidité dans les couches d'un tableau [137]. La détermination de la quantité d'eau résiduelle due à l'humidité est d'une importance primordiale car elle est source d'altérations chimiques, physiques et biologiques. Il est donc nécessaire d'avoir une meilleure compréhension de la rétention d'eau par une toile.

L'avantage du neutron est que l'interaction avec la matière ne dépend pas du numéro atomique. Il est en particulier sensible à l'hydrogène grâce à sa forte diffusion. Ainsi, il y a un bon contraste entre l'hydrogène et les autres éléments. Par conséquent, l'imagerie neutronique constitue une bonne technique pour étudier la présence de l'eau dans la matière.

∗. La profondeur dépend de leur énergie.
†. Dans le sens où leur énergie est très faible pour altérer les échantillons.

Dans ce chapitre, nous utilisons l'imagerie de neutrons afin de caractériser les milieux poreux modèles que nous préparons à partir du séchage des dispersions de silice. Nous pouvons détecter la présence d'eau, et sa propagation par capillarité dans les milieux poreux.

4.2 Matériel et méthode

4.2.1 Station d'imagerie IMAGINE et principe de l'imagerie

La station d'imagerie IMAGINE est située dans le réacteur Orphée (LLB, CEA Saclay) et est constituée d'un guide de neutrons servant à acheminer les neutrons depuis le coeur du réacteur jusqu'à l'échantillon. Le faisceau est polychromatique ($\lambda = 3 - 20$Å). L'échantillon est positionné avant l'ensemble scintillateur (i.e. détecteur) et caméra, afin de recueillir le faisceau transmis. Le rôle du scintillateur est d'absorber la radiation incidente et d'émettre des rayons gamma. La conversion gamma/photons se fait en quelques picosecondes et la caméra sCMOS ANDOR NEO reçoit quasi instantanément des photons. Le porte échantillon est une cellule en aluminium, transparente aux neutrons, que nous remplissons d'un bain d'eau. Les échantillons sont maintenus entre deux barrettes donc l'écart est réglable à l'aide de vis (figure 4.1).

Dans notre configuration :
- le diamètre du faisceau $D_{faisceau} = 20\ mm$,
- la distance source-détecteur $L_{source-det} = 4\ m$,
- la résolution $L_{source-det}/D_{faisceau} = 200$ à 400,
- le champ de vision est de 50 mm à 80 mm,
- la distance échantillon-détecteur $L_{ech-det} = 10$ mm à 20 mm,
- la durée d'acquisition d'une image est de 80 s,
- la résolution spatiale est ≈ 100 à 130 μm.

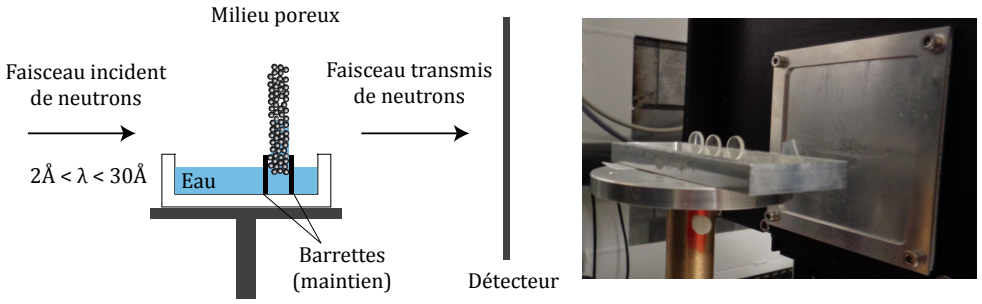


FIGURE 4.1 – Schéma du montage expérimental en vue de profil. L'échantillon est en contact avec le bain d'eau et est maintenu par deux barrettes. A droite : Photo du montage d'imagerie sur IMAGINE (guide G3bis, réacteur Orphée, LLB, CEA Saclay).

Le principe de l'imagerie neutronique repose sur l'atténuation du faisceau incident par l'échantillon (diffusion et absorption) décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I_{transmise} = I_0 e^{-\mu_m h_m} \tag{4.1}$$

avec $I_{transmise}$, l'intensité transmise ; I_0, l'intensité du faisceau incident ; μ_m, le coefficient d'atténuation du milieu d'épaisseur h_m.

La transmission T est le rapport de l'intensité du faisceau transmis $I_{transmise}$ et de l'intensité du faisceau incident I_0 :

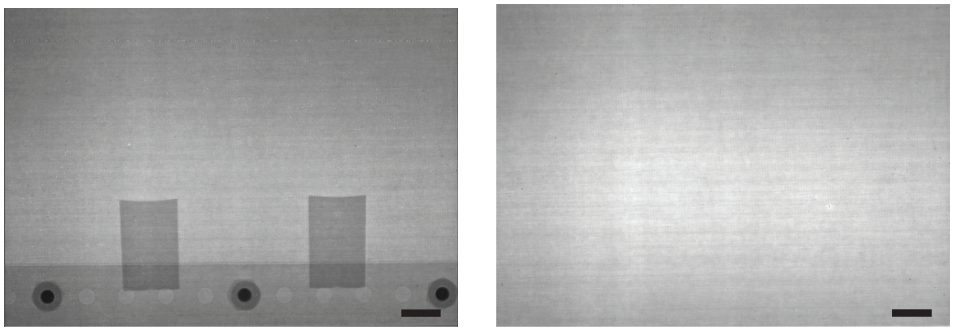
$$T = \frac{I_{transmise}}{I_0} \tag{4.2}$$

4.2.2 Formation des milieux poreux

Les dispersions colloïdales sont consolidées à température ambiante, dans des atmosphères où le taux d'humidité $RH = 54$ %, est contrôlé par la présence de solutions saturées en sels ($Mg(NO_3)_2$).

4.2.3 Traitement d'images

La figure 4.2(a) montre une image brute pendant l'imprégnation de l'eau, d'intensité transmise notée I_{brute}.



(a) (b)

FIGURE 4.2 – (a) Image brute (i.e. avant traitements), obtenue par imagerie de neutrons, avant l'imprégnation. L'eau apparaît en gris foncé car la transmission est atténuée par l'hydrogène. Plus l'épaisseur d'eau traversée par le faisceau est importante, plus le niveau de gris est foncé. (b) Image du faisceau vide "FV", qui est le faisceau incident de neutrons. Barre d'échelle : 7 mm.

Le traitement d'images est réalisé sous le logiciel Image J à l'aide de macros développées par Eva Rabot, lors de son post-doctorat au LLB. Il permet de s'affranchir des fluctuations de la source de neutrons car la puissance du réacteur peut fluctuer au cours de la journée (puissance maximale de 14 MW). Le faisceau incident de neutrons est appelé faisceau vide et est noté "FV". La figure 4.2(b) montre l'image moyenne d'une dizaine

d'images du faisceau incident (durée totale d'acquisition $\approx$ 15 min). De même, il faut enlever la contribution du bruit de fond (en anglais "dark field" noté "DF"). Les opérations sur une image brute où nous avons enlevé les fluctuations de la source et le bruit de fond se résument sous l'équation 4.3 :

$$\frac{I_{brute} - DF}{FV - DF} \tag{4.3}$$

Nous filtrons les points blancs qui correspondent à des rayonnements gamma ou à des défauts du détecteur. De façon à avoir une même transmission dans un endroit de l'image sans échantillon et sans eau, nous sélectionnons une zone rectangulaire en haut de l'image. Ceci permet de normaliser toutes les images avec un degré de gris variant de 0 (noir) à 1 (blanc).

La figure 4.3(a) présente des images prises avant et lors de l'imprégnation de l'eau, dans un milieu poreux issu du séchage du Ludox HS40 ($a \sim 8\ nm$). La première image de gauche est prise avant imprégnation. Les autres montrent l'évolution de la position du front d'eau dans l'échantillon, jusqu'à saturation complète (dernière image à droite). L'eau apparaît en noir sur les photos car l'hydrogène qu'elle contient atténue la transmission. Plus la quantité d'hydrogène est importante, plus le niveau de gris est foncé.

Il est également possible de visualiser uniquement l'eau qui pénètre dans le milieu poreux : nous effectuons une division de l'image où les échantillons sont imprégnés par l'image avant imprégnation. En effet, les transmission d'un échantillon avant et après imprégnation sont notées T_{av} et T_{ap} respectivement :

$$T_{av} = e^{-\mu_{SiO_2} h_{SiO_2}} e^{-\mu_{H_20} t_{H20,av}} \tag{4.4}$$

$$T_{ap} = e^{-\mu_{SiO_2} h_{SiO_2}} e^{-\mu_{H_2O} t_{H_2O,ap}} \tag{4.5}$$

avec μ_{SiO_2}, le coefficient d'atténuation de la silice, homogène à l'inverse d'une longueur ; t_{SiO_2}, l'épaisseur effective de matrice traversée ; μ_{H_2O}, le coefficient d'atténuation de l'eau, homogène à l'inverse d'une longueur ; $t_{H20,av}$, l'épaisseur effective d'eau avant imbibition ; et $t_{H_2O,ap}$, l'épaisseur effective d'eau après imprégnation.

Donc en divisant les images après imprégnation par celle avant imprégnation, nous obtenons seulement la contribution de l'eau qui a pénétré et la silice n'est plus visible (voir figure 4.3(b)) :

$$\frac{T_{ap}}{T_{av}} = e^{-\mu_{H_2O}(t_{H_2O,ap} - t_{H_2O,av})} \tag{4.6}$$

où $t_{H20,ap} - t_{H20,av}$ est l'épaisseur d'eau qui a pénétré dans le milieu pendant l'imprégnation.

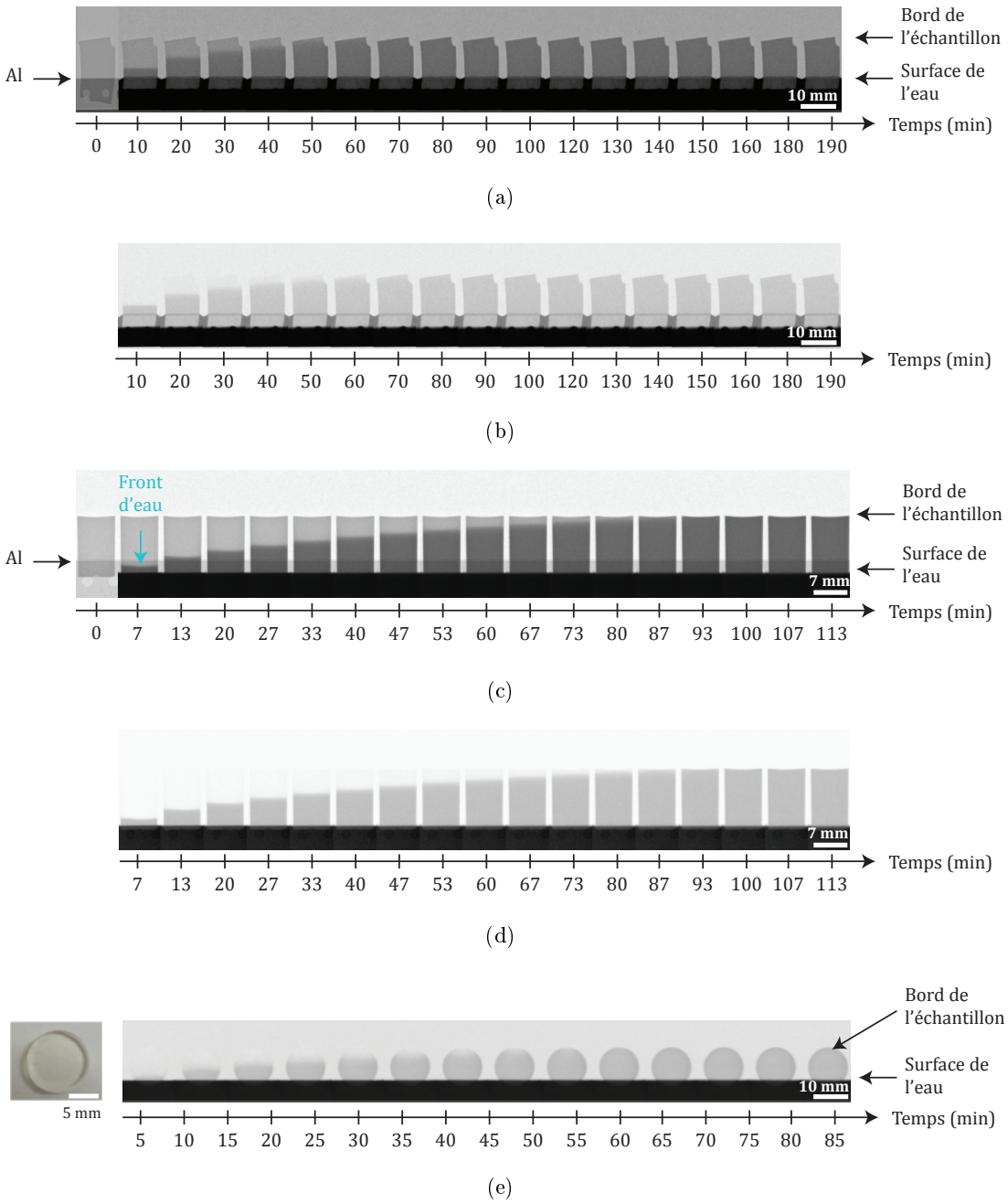


FIGURE 4.3 – Imprégnation d'eau dans des échantillons de diverses géométries. (a) Imprégnation de l'eau dans les fragments poreux utilisés dans cette thèse. (b) Même séquence que (a) montrant l'eau uniquement. (c) Autre géométrie montrant l'imprégnation de l'eau dans une pastille rectangulaire. (d) Même séquence que (c) avec une visualisation de l'eau uniquement. (e) Autre géométrie montrant l'imprégnation de l'eau uniquement dans une pastille circulaire.

A titre d'exemples, d'autres géométries de milieux poreux peuvent être testées telles que des pastilles rectangulaires (figures 4.3(c) et (d)) et des pastilles circulaires (figure 4.3(e)).

Dans toute la suite, nous n'utiliserons que les milieux poreux issus du séchage des dispersions dans une grande boîte de Pétri, présentés sur les figures 4.3(a) et (b). Il s'agit des fragments situés entre les craquelures. Ces fragments sont ainsi préparés de la même façon que tous ceux utilisés pour les expériences d'imprégnation de gouttes et pour les expériences de micro-indentation permettant de sonder les propriétés mécaniques de ces milieux dans le chapitre suivant.

La Table 4.1 rassemble les grandeurs physiques que nous déterminons ainsi que les méthodes associées.

Grandeur physique mesurable	**Technique de mesure**
Epaisseur totale du poreux t_{tot}	Pied à coulisse numérique
Epaisseur effective d'eau traversée $t_{eau,eff}$	Imagerie
Porosité effective $\phi_{pore,eff}$	Imagerie
Quantité d'eau initiale dans le poreux	Pesée
Position du front d'imprégnation x	Imagerie
Perméabilité effective du poreux κ_{eff}	Imagerie

TABLE 4.1 – Grandeurs physiques mesurables et techniques de mesure.

4.3 États statiques de l'imprégnation

Les états statiques de l'imprégnation permettent de déterminer des quantités de pores. Avant imprégnation (figure 4.4 état 1), les échantillons ne sont pas parfaitement secs mais contiennent de l'eau piégée dans les pores "fermés". Puis, lorsque le front liquide atteint la hauteur maximale de l'échantillon, il n'y a plus d'ascension capillaire, l'échantillon est saturé (figure 4.4 état 2). Nous supposons que l'ensemble des pores sont remplis d'eau et nous pouvons ainsi déterminer la **porosité totale** (pores ouverts participant à l'ascension et pores fermés, n'y participant pas). Une fois que la matrice poreuse est saturée en eau, nous enlevons le bain d'eau (figure 4.4 état 3), et nous laissons sécher à l'air ambiant. L'état final donne une information sur la quantité d'eau piégée après séchage (figure 4.4 état 4). Cette eau piégée ne s'en va pas par séchage ni par calcination des milieux poreux à 120°C. En première approximation, nous l'avons considérée comme constituant les **pores fermés**. Ce qui nous intéresse est l'ensemble des pores ouverts, qui participent à la dynamique d'ascension capillaire.

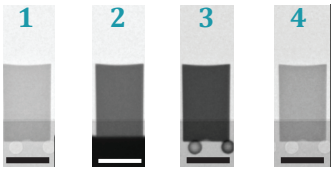


FIGURE 4.4 – Milieu poreux (HS40) à différents états statiques. (1) Etat initial, avant imprégnation. (2) Après imprégnation, échantillon complètement saturé en eau. (3) Début du séchage de l'échantillon complètement saturé (bain d'eau enlevé). (4) Fin du séchage, la quantité d'eau résiduelle est contenue dans les pores fermés. Barre d'échelle : 7 mm.

Afin de déterminer la quantité totale de pores, nous utilisons la transmission des échantillons totalement imbibés d'eau. L'hypothèse sous-jacente est que tous les pores sont remplis d'eau du fait de l'hydrophilie de la silice. Après imprégnation, la transmission s'écrit :

$$T_{imb,final} = e^{-\mu_{SiO_2} t_{SiO_2}} * e^{-\mu_{H_2O} t_{H_2O,eff}} \tag{4.7}$$

avec μ_{SiO_2} : le coefficient d'atténuation de la matrice constituée de particules de silice, homogène à l'inverse d'une longueur ; t_{SiO_2} : l'épaisseur effective de matrice traversée ; μ_{H_2O} : le coefficient d'atténuation de l'eau, homogène à l'inverse d'une longueur et $t_{H_2O,eff}$: l'épaisseur effective d'eau traversée.

Puisque le coefficient d'atténuation de la silice est $\mu_{SiO_2} \approx 0\, mm^{-1}$, la transmission de l'échantillon donne accès directement à la quantité d'eau (figure 4.5) donc :

$$T_{imb,final} = e^{-\mu_{H_2O} t_{H_2O,eff}} \tag{4.8}$$

Nous en déduisons ainsi l'épaisseur effective d'eau traversée (figure4.5) :

$$t_{H_2O,eff} = -\frac{1}{\mu_{H_2O}} ln(T_{imb,final}) \tag{4.9}$$

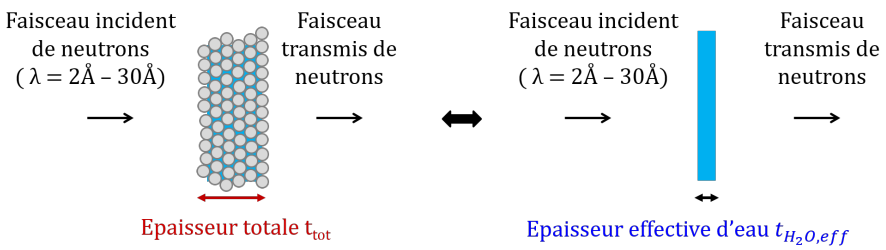


FIGURE 4.5 – Puisque la silice est transparente aux neutrons, tout se passe comme si le faisceau de neutrons traversait une épaisseur effective continue d'eau, $t_{H_2O,eff}$.

4.3.1 Mesure du coefficient d'atténuation de l'eau

Le coefficient d'atténuation de l'eau μ_{H_2O} est mesuré par transmission T d'un faisceau de neutrons qui traverse différentes épaisseurs t_{H_2O} d'eau :

$$T = e^{-\mu_{H_2O} t_{H_2O}} \tag{4.10}$$

La figure 4.6 [138] montre la courbe $T = e^{-\mu_{H_2O} t_{H_2O}}$. L'ajustement de cette courbe nous permet d'obtenir le coefficient d'atténuation de l'eau. Nous trouvons $\mu_{H_2O} = 0,45\ mm^{-1}$.*

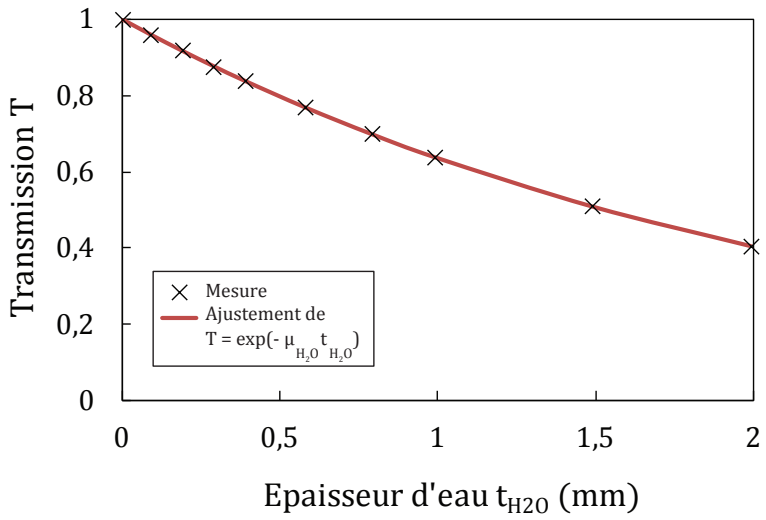


FIGURE 4.6 – Transmission T du faisceau incident en fonction de l'épaisseur t_{H_2O} d'eau traversée [138].

*. Ce coefficient d'atténuation dépend de la longueur d'onde des neutrons, le résultat que nous obtenons est une moyenne puisque le faisceau incident est polychromatique. Le coefficient d'atténuation de l'eau vaut $\mu_{H_2O} = 0,45\ mm^{-1}$. Cela signifie que pour 1 mm d'eau traversée, la transmission sera environ 1-0,45 = 0,55. S'il traverse $\frac{1}{\mu_{H_2O}} = \frac{1}{0,45} = 2,2mm$, cela signifie qu'il sera totalement atténué.

4.3.2 Porosités

Porosité totale La porosité totale $\phi_{pore,tot}$ est définie comme le rapport de l'épaisseur effective d'eau traversée $t_{H_2O,eff}$ et l'épaisseur totale de l'échantillon t_{tot}, en supposant que le système soit isotrope (voir figure 4.5).

$$\phi_{pore,tot} = \frac{t_{H_2O,eff}}{t_{tot}} \tag{4.11}$$

L'épaisseur totale est mesurée à différents endroits de l'échantillon, avec un pied à coulisse numérique. Nous prenons une valeur moyenne car les fragments sont relativement homogènes en épaisseur.

Conditions de séchage et effet de la taille des particules sur la porosité totale Nous avons fait varier les conditions de séchage et la taille des particules afin de voir une éventuelle influence sur la porosité totale. Dans nos mesures, nous n'observons pas de grandes différences de porosité totale pour les différentes conditions de séchage, pour $54\% \leq RH \leq 90\%$. Nous avons également essayé de consolider des échantillons à $RH = 13\%$, cependant, les échantillons étaient très fragiles et pas assez grands pour effectuer les mesures.

La Table 4.2 compare les fractions volumiques en silice à l'état final de séchage déterminées par diffusion de neutrons aux petits angles, $\phi_{SiO_2,fin}$ aux porosités totales mesurées par imagerie.

Système	a (nm)	$\phi_{SiO_2,fin}$ (DNPA)	$\phi_{pore,tot}$ (Imagerie)
Ludox SM-30	$4,76$	$0,43$	$0,53$
Ludox HS-40	$7,86$	$0,53$	$0,46$
Ludox TM-50	$12,6$	$0,57$	$0,43$
Klebosol 50R50	$37,8$	$0,60$	$0,40$

TABLE 4.2 – Comparaison avec les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA), à la fin du séchage. a : rayon des particules ; $\phi_{SiO_2,fin}$: fraction volumique en silice déterminée par DNPA ; $\phi_{pore,tot}$: porosité totale déterminée par imagerie de neutrons.

Nous voyons que les mesures sont complémentaires, ce qui confirme que l'imagerie de neutrons est une technique pertinente dans notre étude.

Pores "fermés" Nous supposons que ces pores "fermés" ne participent pas à la dynamique d'ascension capillaire ; l'eau est piégée dans ces pores même avant imprégnation et après séchage et calcination à 120°C. La porosité fermée $\phi_{pore,fermée}$, permettra donc de déterminer la quantité des pores qui, eux, au contraire, sont impliqués dans la dynamique d'imprégnation. Deux méthodes sont utilisées : la première consiste à mesurer la transmission des échantillons

après séchage T_{sec}. Le séchage se fait à partir des systèmes complètement saturés en eau, le bain d'eau est enlevé et on laisse sécher pendant une nuit ($\sim 12h$). La seconde méthode est la calcination d'échantillons qui n'ont pas été imprégnés. Leur pesée permet de déterminer la quantité d'eau présente initialement. En effet, l'état initial n'est pas totalement sec puisque de l'eau reste piégée dans les pores fermés, qui ne sont pas en contact avec l'air. Pour ce faire, nous pesons des fragments avant et après les avoir mis dans une étuve à 120°C pendant 1 semaine. Afin de vérifier ces résultats, nous avons pesé ces échantillons après 1 mois et nous avons obtenu des résultats similaires.

Sur la figure 4.7, la porosité fermée $\phi_{pore,fermée}$ décroît lorsque la taille des particules augmente : elle dépend des interactions liées aux forces capillaires (présence de ponts capillaires), qui sont plus importantes dans le cas des petites particules que dans le cas des grandes. Ceci appuie une observation optique expérimentale : les poreux issus du Ludox SM-30 ($a \sim 5\ nm$) restent transparents (témoignant qu'ils renferment beaucoup d'eau) alors que ceux issus du Ludox TM-50 ($a \sim 26\ nm$) ou du Klebosol ($a \sim 40\ nm$) sont blanc laiteux. L'indice optique de l'eau est 1,33 alors que celui de l'air vaut 1 et celui d'un gel colloïdal de silice est égal à 1,44 [139].

Pores ouverts La quantité de pores ouverts qui participent à l'ascension capillaire, est calculée de la façon suivante : $\phi_{pore,eff} = \phi_{pore,tot}$ - $\phi_{pore,fermée}$. Cette porosité ouverte $\phi_{pore,eff}$ permettra de déterminer la perméabilité des milieux poreux.

La figure 4.7 présente les 3 types de porosités en fonction de la taille des particules, pour des milieux poreux consolidés à $RH = 54$ %. Chaque point est la moyenne d'une dizaine de mesures de différents fragments poreux. Les points bleus représentent la **porosité totale**, déterminée précédemment par mesure de la transmission lorsque les poreux sont totalement saturés $T_{imb,final}$. Les points violet proviennent des transmissions des échantillons après une nuit de séchage (T_{sec}) et renseignent donc sur la quantité d'eau résiduelle après séchage. Enfin, la calcination des fragments (points verts) permet d'obtenir la quantité d'eau contenue dans les pores fermés, et d'estimer la quantité d'eau initialement présente dans les fragments. C'est aussi une vérification des résultats obtenus par la transmission des images (points violets).

La porosité totale varie sensiblement avec la taille des particules : elle est comprise entre 40% et 50%. Elle peut dépendre de la polydispersité des particules, et des interactions entre particules. Nos mesures de diffusion de neutrons montrent que plus les particules sont petites, plus elles sont polydisperses car il est difficile de contrôler la taille lorsque les particules sont petites. Cette polydispersité peut entrainer un empilement plus compact car les plus petites particules rempliraient le vide entre les grandes particules. La polydispersité impliquerait donc une porosité moindre. Cependant, nous n'observons pas cet effet. A.B. Yu *et al.* (2003) [140] ont expliqué que la porosité dépendait des interactions entre particules, notamment des forces de van der Waals, qui s'écrivent : $F_{vdW} \sim \frac{\mathscr{A}a}{12d^2_{particules}} \sim \frac{\mathscr{A}}{12a}$, où $\mathscr{A} \sim 10^{-19}J$ est la constante de Hamaker, et $d_{particules}$ est la distance interparticules. Plus les particules sont petites, plus les forces de van der Waals sont importantes et

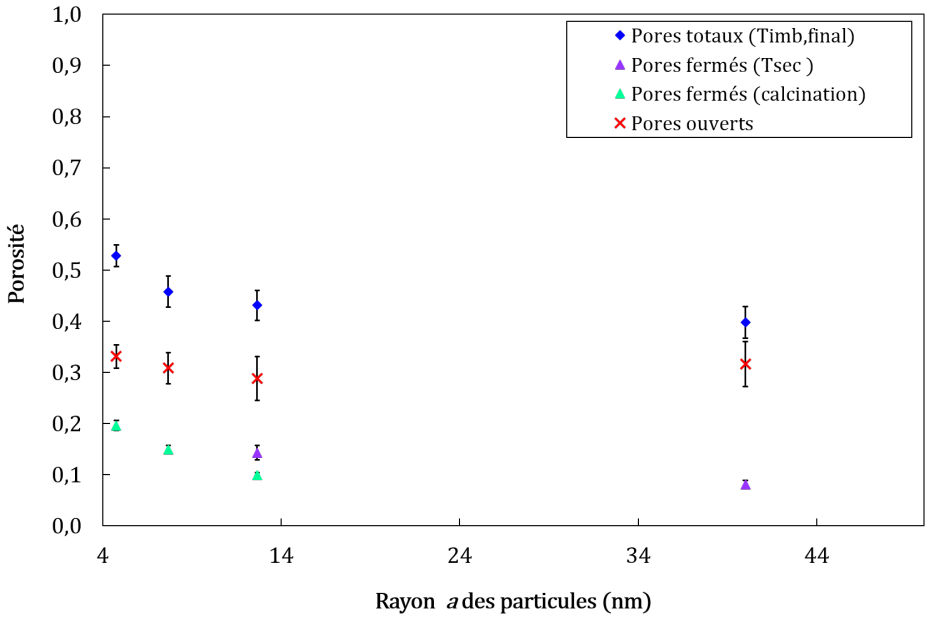


FIGURE 4.7 – Porosités en fonction du rayon a des particules pour des systèmes consolidés à $RH = 54$ %. En bleu : porosité totale, $\phi_{pore,tot}$, déterminée par transmission des échantillons totalement imprégnés d'eau. En violet : porosité fermée $\phi_{pore,fermée}$ déterminée par transmission T après séchage de l'échantillon qui a été totalement imprégné (bain d'eau enlevé, et séchage pendant $\sim 12h$) et en vert par calcination. En rouge : porosité ouverte effective, $\phi_{pore,eff}$, participant à la dynamique d'ascension capillaire. Chaque point correspond à une moyenne sur une dizaine d'échantillons, et les barres d'erreur représentent la dispersion entre échantillons.

restreignent le mouvement relatif des particules, contribuant ainsi à une plus grande porosité [141]. Cette tendance a été observée expérimentalement par M. Leva *et al.* (1951) [142], A.B. Yu *et al.* (1997) [143], E. Parteli *et al.* (2014) [144] pour des poudres (particules monodisperses, sphériques). Cette tendance de la porosité totale que nous avons déduit par imagerie, est cohérente avec nos données de diffusion aux petits angles : nous avons observé que plus les particules étaient grandes, plus la structure était ordonnée. Plus la structure est ordonnée, plus la compacité est grande, et donc, plus la porosité est faible.

Nous avons déterminé la quantité de pores ouverts impliqués dans la dynamique d'imprégnation. Dans la partie suivante, nous déterminons un rayon effectif de ces pores par l'étude de la dynamique d'ascension capillaire du liquide.

4.4 Dynamique d'imprégnation

4.4.1 Ecoulement dans un milieu poreux : loi de Darcy

L'écoulement d'un fluide de viscosité dynamique η_{liq} dans un milieu poreux de perméabilité κ, est régi par la loi de Darcy :

$$v_{Darcy} = \frac{\kappa \Delta P}{\eta_{liq} L_{poreux}} \tag{4.12}$$

avec v_{Darcy}, la vitesse du fluide à travers le poreux sous l'effet d'une différence de pressions ΔP.

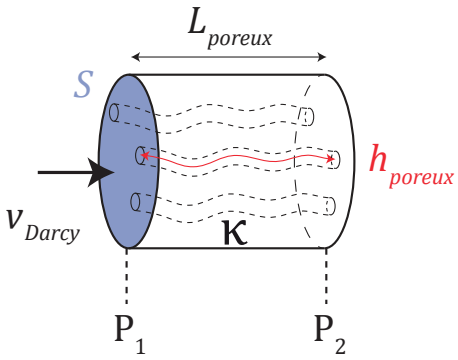


FIGURE 4.8 – Un milieu poreux de perméabilité κ est traversé par un fluide de viscosité dynamique η_{liq} sur une longueur L_{poreux}, à travers la section S. La loi de Darcy relie le débit volumique de fluide $v_{Darcy}S$ à la différence de pressions $\Delta P = P_1 - P_2$ appliqué de part et d'autre du poreux.

4.4.2 Loi de Lucas-Washburn et rayons effectifs de pores

Pour un tube cylindrique, il existe plusieurs régimes lors de la dynamique d'ascension capillaire (voir chapitre 1). Tout d'abord, le régime inertiel apparaît au tout début mais n'est pas visible ici. Il est caractérisé par une évolution linéaire de la position du front avec le temps. Le second régime est le régime de Lucas-Washburn où la position du front liquide évolue avec la racine carrée du temps. Les forces capillaires et visqueuses sont présentes. Enfin, aux temps longs, le dernier régime prend en compte des forces gravitationnelles qui peuvent affecter la dynamique d'imprégnation, mais qui ne sont pas observées pour nos échantillons.

La figure 4.9 montre la dynamique d'ascension de l'eau dans un milieu poreux constitué de particules de rayon $a \sim 8\ nm$. Le niveau de gris le long de l'axe vertical est tracé sur la figure 4.10(a) et permet de déterminer la position z du front. Le diagramme spatio-temporel est équivalent au graphe $z(t)$ de la figure 4.10(b), qui montre un régime inertiel aux temps courts suivi du régime de Washburn.

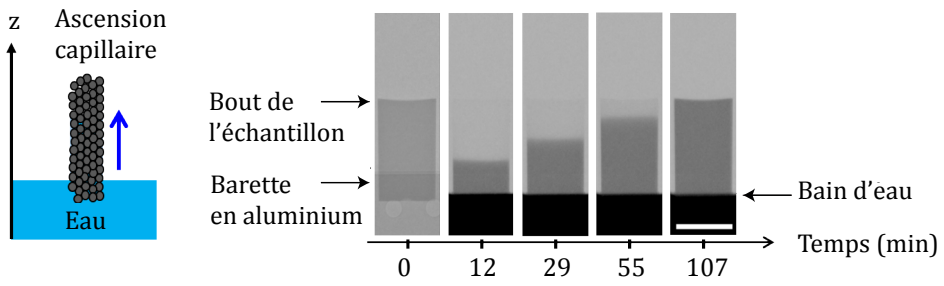
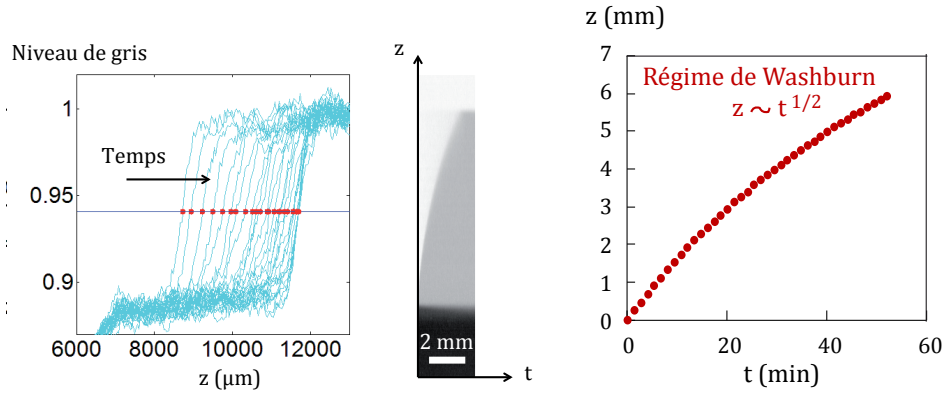


FIGURE 4.9 – Schéma montrant un poreux en contact avec un bain d'eau, et images de transmission par imagerie de neutrons. Barre d'échelle : 7 mm.



(a) (b)

FIGURE 4.10 – (a) Profile de niveau de gris en fonction de la position z et diagramme spatio-temporel (barre d'échelle : 2 mm). (b) Courbe expérimentale montrant le régime de Washburn où $z \sim \sqrt{t}$, lors de l'ascension du liquide.

La loi de Lucas-Washburn décrit la dynamique d'ascension d'un liquide par capillarité. Elle relie la position z du front d'imprégnation au temps t et elle met en jeu la tension superficielle liquide/air γ_{liq}, la viscosité dynamique du liquide η_{liq}, l'angle de contact θ entre le liquide et la surface des pores, et la tortuosité $Tort$ des capillaires qui constitueraient le milieu poreux [145], [146] :

$$z = \sqrt{\frac{\gamma_{liq} cos(\theta) R_W}{2\eta_{liq}}}\sqrt{t} = \sqrt{\frac{\gamma_{liq} cos(\theta) r_{eff}}{2\eta_{liq} Tort^2}}\sqrt{t} \tag{4.13}$$

où $R_W = \frac{r_{eff}}{Tort^2}$ désigne le rayon de Washburn, et r_{eff} est un rayon effectif moyen de pores.

L'expression du rayon effectif des pores* est la suivante :

$$r_{eff} = \frac{2\eta_{liq} Tort^2}{\gamma_{liq} cos(\theta)} \frac{z^2}{t} \tag{4.14}$$

∗. Il s'agit d'un rayon effectif de pores et non d'un rayon réel, car de l'eau liée peut se trouver à la surface des particules, ce qui réduirait le rayon des pores. C'est un rayon de pores impliqué dans l'imprégnation du liquide.

Le liquide est ici de l'eau millipore, la valeur de la tension superficielle eau/air $\gamma = 70\ mN.m^{-1}$, sa viscosité dynamique vaut $\eta = 1,002.10^{-3}\ Pa.s$ à T_{amb}. Nous supposons que l'eau mouille parfaitement les particules de silice (particules hydrophiles), ainsi l'angle de contact entre l'eau et les particules est pris $\theta = 0\ °$*. La notion de tortuosité traduit le caractère plus ou moins tortueux d'un capillaire et vaut $Tort = \frac{h_{poreux}}{L_{poreux}}$ (figure 4.8). La tortuosité des canaux peut se calculer selon la théorie de Revil, Glover, Pezard et Zamora (théorie RGPZ) et est égale à $Tort = \frac{1}{\sqrt{\phi_{pore,eff}}}$ [147], [148], [149].

La figure 4.11 montre l'évolution du rayon de Washburn R_W et du rayon effectif moyen des pores r_{eff} en fonction du rayon a des particules, pour des échantillons consolidés à $RH = 54\%$. Nous voyons que plus le rayon des particules est grand, plus le rayon de Washburn et le rayon effectif r_{eff} des pores sont grands. Le rayon de Washburn permet de s'affranchir de l'effet de la tortuosité, qui est difficile à déterminer directement. Nous utilisons ici la théorie RGPZ : $Tort = \frac{1}{\sqrt{\phi_{pore,eff}}}$. Ramsay et Booth (1983) prédisent une linéarité entre le rayon effectif maximal des pores et le rayon des particules, pour des empilements cristallins des particules [150]. La ligne en pointillés sert de guide pour l'oeil et vise à montrer une linéarité entre r_{eff} et a pour les 3 dispersions de Ludox. La pente tracée est $\approx 0,25$. Les rapports r_{eff}/a sont calculés dans la Table 4.3. Pour les 3 dispersions de Ludox, les valeurs sont cohérentes avec la gamme donnée pour un empilement compact aléatoire des particules [151].

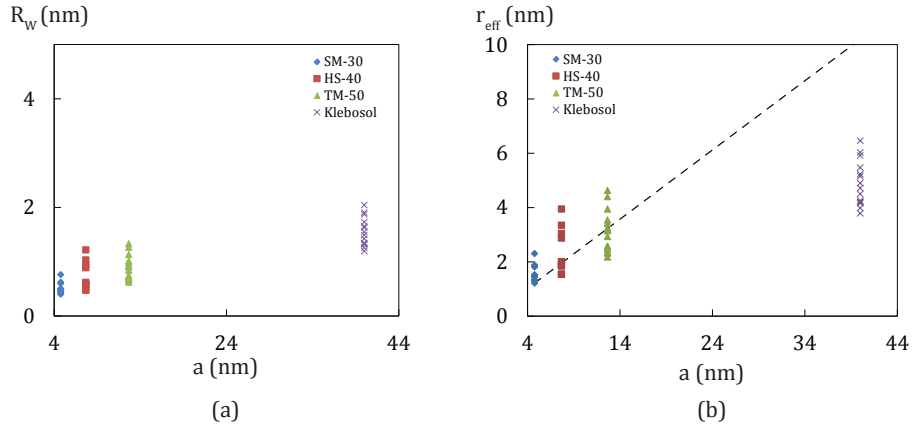


FIGURE 4.11 – (a) Evolution du rayon de Washburn $R_W = \frac{r_{eff}}{Tort^2}$ en fonction du rayon a des particules. (b) Rayon effectif r_{eff} des pores en fonction du rayon a des particules. Les échantillons ont été consolidés à $RH = 54\%$. La ligne noire en pointillés sert de guide pour l'oeil.

∗. L'angle de contact d'une goutte d'eau déposée au-dessus du poreux a été mesuré et nous obtenons un angle autour de 20 °. Il ne s'agit pas du même angle de contact que fait l'eau avec la surface des particules.

Système	a (nm)	$\phi_{pore,eff}$	$Tort$	r_{eff} (nm)	r_{eff}/a
Ludox SM-30	$4,76$	$0,33$	$1,74$	$1,6 \pm 0,3$	$0,34$
Ludox HS-40	$7,86$	$0,31$	$1,80$	$2,4 \pm 0,8$	$0,31$
Ludox TM-50	$12,6$	$0,29$	$1,86$	$3 \pm 0,8$	$0,24$
Klebosol 50R50	$37,8$	$0,32$	$1,77$	$4,9 \pm 0,8$	$0,13$

TABLE 4.3 – Rayons effectifs de pores r_{eff} déterminés par la dynamique d'imprégnation pour les 4 systèmes étudiés. a : rayon des particules déterminé par diffusion de neutrons aux petits angles ; $\phi_{pore,eff}$: porosité ouverte ; $Tort$: tortuosité.

La dispersion de Klebosol a un comportement différent. Elle comporte des particules de plus grande taille $a \sim 40\ nm$ et présente une structure plus ordonnée, qui se rapproche davantage à un empilement hexagonal compact. Cette différence de comportement peut être lié à la taille et à la monodispersité des particules de Klebosol, plus grandes par rapport aux particules de Ludox. La monodispersité et la répulsion entre particules (chargées négativement en surface) privilégie la cristallisation du système. Ce résultat est à relier avec les données de réflectivité de neutrons. La figure 4.12 présente la réflectivité d'une dispersion de Klebosol au cours du séchage. Les franges de Kiessig (oscillations de plusieurs ordres) sont la signature d'une structure très bien ordonnée. Il n'est donc pas incohérent que sa structure diffère d'une empilement compact aléatoire.

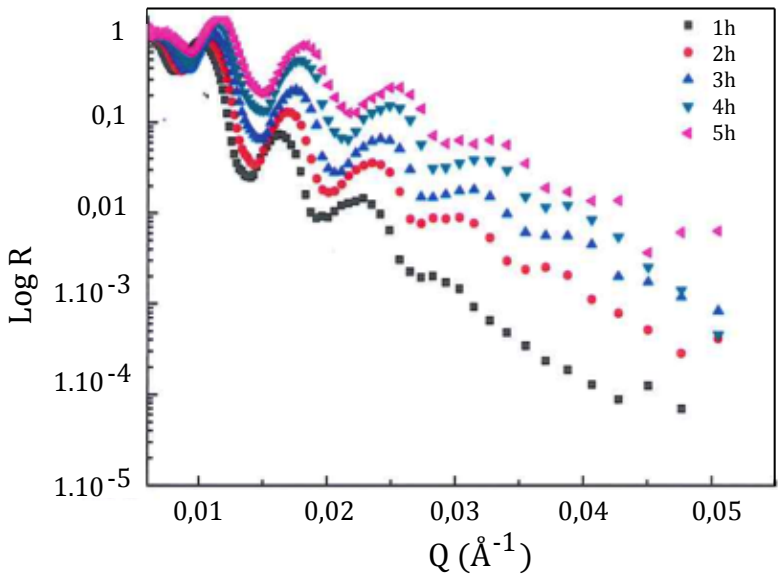


FIGURE 4.12 – Logarithme de l'intensité réfléchie en fonction du vecteur de diffusion Q, d'une dispersion de Klebosol ($a \sim 38\ nm$, fraction volumique initiale $\phi_{SiO_2,i} = 0,3$). Le pic de diffusion est visible jusqu'à l'ordre 4 : ce sont des franges de Kiessieg, elles montrent que le Klebosol est très bien structuré.

4.4.3 Perméabilité des milieux poreux

Après avoir déterminé la porosité et le rayon effectif de pores, nous pouvons maintenant évaluer la perméabilité. Nous rappelons les expressions de la perméabilité d'un milieu poreux.

Loi de Kozeny-Carman

Ici, le matériau poreux est modélisé par un empilement de sphères, la loi de Kozeny-Carman [56], [57] décrit le lien existant entre la perméabilité $\kappa_{Kozeny-Carman}$, la porosité ϕ et le rayon a des particules sphériques (monodisperses) qui constituent le milieu poreux :

$$\kappa_{KC} = \frac{1}{6}\frac{1}{Tort}\frac{\phi^3_{pore,eff}}{(1-\phi_{pore,eff})^2}\frac{a^2}{9} \tag{4.15}$$

Loi de Bear

Dans le cas où l'on considère un ensemble de 3 réseaux de capillaires parallèles respectivement à 1 direction de l'espace (milieu poreux isotrope) alors l'écoulement dans une direction donnée donne une perméabilité réduite d'un facteur 3 :

$$\kappa_{Bear} = \frac{1}{24}\frac{\phi_{pore,eff} r^2_{eff}}{Tort} \tag{4.16}$$

avec r_{eff}, le rayon effectif des pores, $\phi_{pore,eff}$, la porosité ouverte et $Tort$, la tortuosité des capillaires.

La figure 4.13 compare les perméabilités expérimentales déterminées d'une part à partir de la loi de Kozeny-Carman et d'autre part, avec la loi de Bear. Pour les petites particules, les 2 lois ont des valeurs proches, puis les valeurs divergent pour de plus grandes tailles. La courbe continue représente la perméabilité théorique calculée avec la loi de Kozeny Carman pour un empilement compact aléatoire (porosité théorique de 0,36 et donc, la tortuosité théorique de 1,67) et prédit des valeurs supérieures à celles obtenues expérimentalement.

La Table 4.4 regroupe l'ensemble des **résultats obtenus par imagerie de neutrons**. La tortuosité est déterminée par la théorie RGPZ, et les perméabilités sont calculées à partir de la loi de Kozeny-Carman et de la loi de Bear. Ces résultats seront utilisés dans le chapitre suivant, pour une autre géométrie où une goutte sessile est déposée au-dessus du substrat poreux.

La dynamique d'ascension capillaire du front liquide a été étudiée, et nous présentons maintenant, une observation intéressante que nous avons quantifiée grâce à l'analyse du profil du front liquide. Il s'agit de la dynamique d'élargissement du front liquide pendant l'ascension.

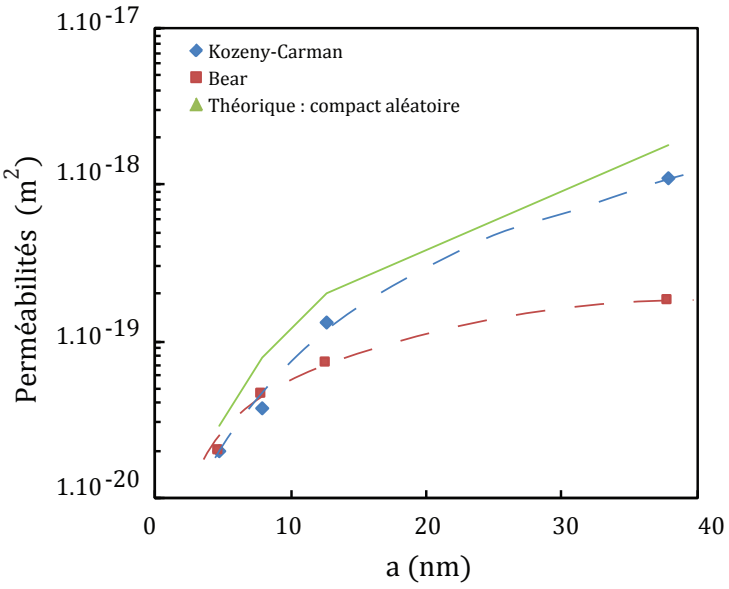


FIGURE 4.13 – Comparaison des permeabilités expérimentales déterminées par la loi de Kozeny-Carman et la loi de Bear (les lignes en pointillés servent à guider l'oeil). La courbe continue correspond aux perméabilités théoriques calculées pour une fraction volumique en silice de 0,64 (empilement compact aléatoire).

Système	a (nm)	$\phi_{pore,eff}$	$Tort$ $\phi_{pore,eff}^{-1/2}$	r_{eff} (nm)	r_{eff}/a	κ_{KC} (m^2)	κ_{Bear} (m^2)
Ludox SM-30	$4,76$	$0,33$	$1,74$	$1,6 \pm 0,3$	$0,34$	$2,0.10^{-20}$	$2,0.10^{-20}$
Ludox HS-40	$7,86$	$0,31$	$1,80$	$2,4 \pm 0,8$	$0,31$	$3,7.10^{-20}$	$4,6.10^{-20}$
Ludox TM-50	$12,6$	$0,29$	$1,86$	$3 \pm 0,8$	$0,24$	$1,3.10^{-19}$	$7,3.10^{-20}$
Klebosol 50R50	$37,8$	$0,32$	$1,77$	$4,9 \pm 0,8$	$0,13$	$1,1.10^{-18}$	$1,8.10^{-19}$

TABLE 4.4 – Valeurs expérimentales issues de la dynamique d'imprégnation pour les 4 systèmes étudiés. $\phi_{pore,eff}$: porosité ouverte ; $Tort = \frac{1}{\sqrt{\phi_{pore,eff}}}$: tortuosité (théorie RGPZ) ; κ_{KC} : perméabilités de Kozeny-Carman ; r_{eff} : rayon effectif de pores ; κ_{Bear} : perméabilités de Bear (équation (4.16)).

4.5 Elargissement du front d'imprégnation

Dans nos mesures d'imagerie, par l'analyse du profil du front liquide, nous accédons à une autre information intéressante : la largeur du front de propagation. La largeur est déterminée en traçant le profil de niveau de gris le long d'une ligne verticale dans la longueur de l'échantillon. Un ajustement par la fonction d'erreur de Gauss permet de quantifier cette largeur :

$$\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2}\, \mathrm{d}t \tag{4.17}$$

L'ajustement de la position et de la largeur du front d'imprégnation se réalise avec la fonction suivante :

$$y = \frac{1}{2}\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{z - \mu_{erf}}{\sqrt{2}\sigma_{erf}}\right)\right] \tag{4.18}$$

avec μ_{erf} la position du front et σ_{erf} sa largeur.

Sur les profils (inversés) expérimentaux (en rouge) de la figure 4.14, les ajustements correspondents aux courbes en noir. Nous reportons la largeur du front au cours du temps pour les 3 systèmes étudiés sur la figure 4.15.

L'ajustement des courbes est réalisé avec une loi de puissance ayant deux paramètres a_σ et b_σ :

$$\sigma_{erf} = a_\sigma * t^{b_\sigma} \tag{4.19}$$

a_σ, un coefficient homogène à une longueur et b_σ, l'exposant qui est sans dimension.

Nous trouvons que $\sigma_{erf} \propto t^{b_\sigma}$ avec $b_\sigma = 0,39$. Cette valeur d'exposant est plus grande que ce qui est prédit pour une interface où les mouvements du liquide dans les pores sont fortement corrélés ; dans ce cas, le front est lissé par une force capillaire effective uniforme et $b_\sigma \approx 0,19$ [152].

Cet élargissement du front liquide au cours de l'imprégnation a déjà été observé dans d'autres études. Gruener *et al.* (2012) ont étudié un verre Vycor constitué de pores allongés (pores plus longs que larges) où ils ont trouvé un exposant $b_\sigma \approx 0,46$. Ils expliquent que cet élargissement peut être attribué à la structure des pores. En effet, des pores allongés vont entraîner une pression capillaire effective non uniforme, et donc l'effet de lissage de l'interface par cette force capillaire sera réduit. Par conséquent, le liquide dans chaque pore se propage de manière non corrélée aux autres pores, il en résulte une interface de plus en plus large [153], [154].

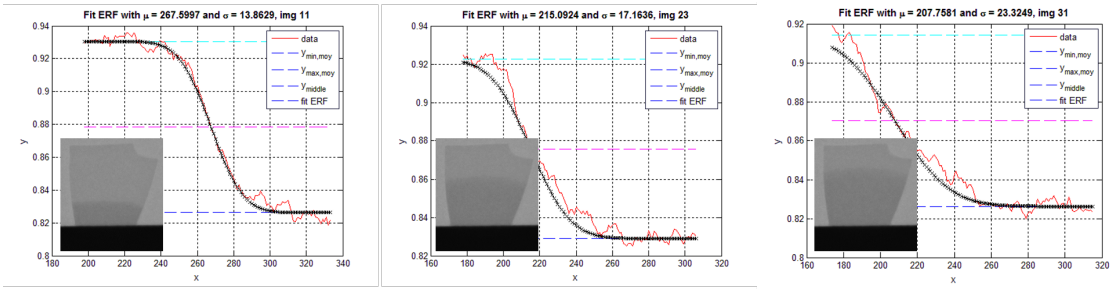


FIGURE 4.14 – Profils du front d'imprégnation au cours du temps (15 min, 30 min et 41 min, en rouge) avec des fits utilisant la fonction d'erreur de Gauss (ici le fit est $1 - \mathrm{erf}$ en noir) pour déterminer la largeur du front. Les images en insert montrent la position du front d'imprégnation.

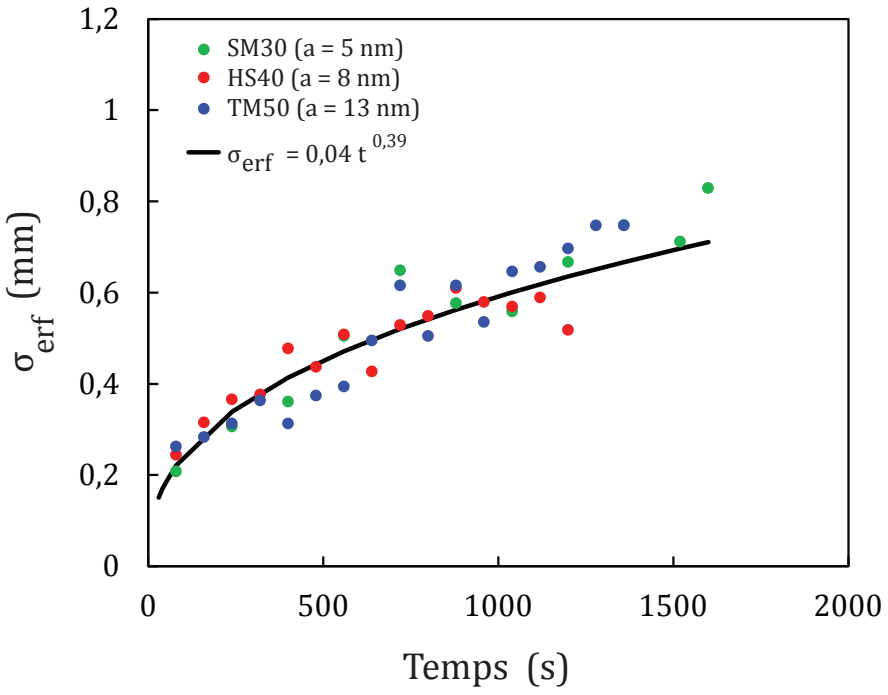


FIGURE 4.15 – Evolution de la largeur du front d'imprégnation au cours du temps à partir des profils. Ligne noire : $\sigma_{erf} = a_\sigma * t^{b_\sigma}$, avec $a_\sigma = 0,04\ mm$ et $b_\sigma = 0,39$.

4.6 Résumé sur l'imagerie de neutrons

L'imagerie de neutrons est une technique adaptée pour visualiser la présence d'eau dans un milieu poreux. Nous avons pu caractériser les porosités et la propagation du front d'eau en déterminant :

- la **porosité totale par transmission des images** lorsque les poreux sont complètement saturés en eau. Nous n'avons pas observé de grandes différences de porosité totale suivant les conditions de séchage des dispersions. Cependant, la porosité totale décroît avec la taille des particules. Ceci peut s'expliquer avec la décroissance des forces attractives de van der Waals avec la taille des particules : plus les particules sont petites, plus ces forces sont importantes et restreignent le mouvement relatif des particules. Cela entraine une porosité totale plus importante pour les petites particules. Les porosités totales mesurées sont cohérentes avec les fractions volumiques de silice déterminées par DNPA.
- la **porosité fermée par transmission** lorsque les poreux sont séchés après imprégnation. Nous avons vérifié ces mesures en pesant des poreux calcinés. Plus la taille des particules est petite, plus les milieux poreux contiennent de l'eau. C'est notamment le cas des milieux poreux issus du séchage du Ludox SM30 ($a \sim 5\ nm$).
- la **porosité ouverte** est donc déduite à partir de la différence entre porosité totale et porosité fermée. La porosité ouverte est impliquée dans la dynamique d'ascension capillaire et est proche de 0,3 pour les 4 types de milieux poreux.
- un **rayon effectif de pores** est déterminé par la loi de Washburn lors de la dynamique d'ascension capillaire. A partir de ces valeurs, nous déterminons des **perméabilités** données par la loi de Kozeny-Carman et la loi de Bear. Les valeurs expérimentales déterminées par ces deux lois sont du même ordre de grandeur.

L'imagerie de neutrons a également une **résolution suffisante** pour caractériser **l'élargissement du front liquide**, qui évolue en une loi de puissance de type t^{b_σ} avec $b_\sigma \approx 0,39$. Ceci permet de déduire une information structurale sur les pores, qui sembleraient être anisotropes. Ceci favorise alors une force capillaire effective non uniforme, et contribue à une largeur du front liquide de plus en plus grande.

Maintenant que nous avons caractérisé les milieux poreux, nous allons nous intéresser à la géométrie qui se rapproche de celle utilisée en conservation-restauration de peinture : celle où une goutte de solvant est en contact avec ces milieux poreux et y pénètre.

Chapitre 5

Mécanismes d'imprégnation d'une goutte sessile de solvant dans un milieu poreux et caractérisation des propriétés mécaniques de la zone imprégnée

Sommaire

5.1 Introduction, état de l'art et buts 162
5.1.1 Dynamique d'étalement d'une goutte sessile sur un milieu non poreux 162
5.1.2 Etat de l'art sur l'étalement, et l'absorption de goutte sur des substrats poreux 163
5.2 Des gouttes au contact de poreux : mécanismes physiques et temps caractéristiques 165
5.3 Equations du mouvement du fluide s'écoulant dans un milieu poreux 168
5.4 Matériel et méthode 171
5.4.1 Montage expérimental 173
5.4.2 Grandeurs physiques mesurées 176
5.5 Résultats et discussions 177
5.5.1 Mécanismes 177
5.5.2 Influence de la viscosité et du volume déposé sur les profils 182
5.5.3 Estimation des perméabilités : loi de Darcy pour l'écoulement verticale et radial à l'intérieur du poreux 186
5.6 Propriétés mécaniques et structurales avant et après imprégnation 189
5.6.1 Propriétés mécaniques par micro-indentation 189
5.6.2 Propriétés structurales par réflectivité de neutrons . 196
5.7 Cohésion et dissolution 197
5.7.1 Cohésion de la structure 197
5.7.2 Dissolution 198
5.8 Conclusion du chapitre 200

5.1 Introduction, état de l'art et buts

L'imprégnation de gouttes sessiles* dans un milieu poreux a des applications dans le domaine de la restauration des oeuvres d'art, l'intérêt d'étudier la dynamique d'imprégnation de solvants dans un milieu poreux est suscité par leur rôle qui peut s'avérer néfaste une fois qu'ils ont imprégné la couche picturale. Leur impact en fonction du temps peut induire des changements structuraux et de propriétés mécaniques (gonflement, rétraction, ramollissement pour des peintures en présence d'humidité) [155], [156], [157], [158], [159], [160]. Ceci mène au développement de nouvelles contraintes qui entraîneront un craquèlement ou une fragilisation de cohésion au sein d'une couche, ou d'adhésion entre différentes couches. Il est primordial de connaître ces changements de propriétés structurales et mécaniques pour assurer une stabilité pérenne des matériaux.

5.1.1 Dynamique d'étalement d'une goutte sessile sur un milieu non poreux

La dynamique d'étalement d'une goutte sur un substrat non poreux a fait l'objet de nombreuses études dès le début des années 1800 où Thomas Young (1805) et Pierre-Simon Laplace (1806) firent les premières études sur le mouillage de gouttes.

Dans le cas de liquides volatils, la forme d'une goutte n'est pas statique, elle dépend de l'évaporation. L'évaporation est vue comme un échange entre les molécules de liquide qui vont dans la phase vapeur, tant que l'équilibre en pression (de vapeur saturante) n'est pas atteint (chapitre 8 de la référence [161]).

La figure 5.1 illustre deux principaux modes d'évaporation d'une goutte sessile posée sur un substrat non poreux, sous l'hypothèse que la goutte soit suffisamment petite pour adopter une forme de calotte sphérique (gravité négligeable) [162] :

- **"Angle de contact constant"** : la goutte diminue de volume en conservant la forme d'une calotte sphérique, avec le même angle de contact initial θ_{eq}. L'aire de contact avec le substrat diminue linéairement au cours du temps (figure 5.1 (a)). C'est un mode d'évaporation idéal où l'hystérèse de l'angle de contact n'est pas prise en compte.
- **"Rayon constant"** : ce mode d'évaporation est observé pour des surfaces rugueuses où la ligne triple est piégée. Le rayon de la goutte reste constant pendant l'évaporation (l'aire de contact également) alors que le volume de la goutte diminue. Ce qui entraîne une diminution de l'angle de contact θ_{eq} (figure 5.1 (b)).

En pratique, puisque les surfaces ne sont pas parfaitement lisses, il peut exister un mode mixte qui mélange les deux modes d'évaporation de la figure 5.1. Benjamin Sobac a étudié dans sa thèse (2012), l'évaporation de gouttes sessiles de fluides purs et de fluides complexes, déposées sur un substrat non poreux. Il a établi des relations universelles qui décrivent la dynamique d'éva-

*. Goutte sessile : goutte posée sur un substrat. Ce terme est usité pour différencier l'autre méthode de mesure de tension superficielle d'un liquide : la méthode de la goutte pendante.

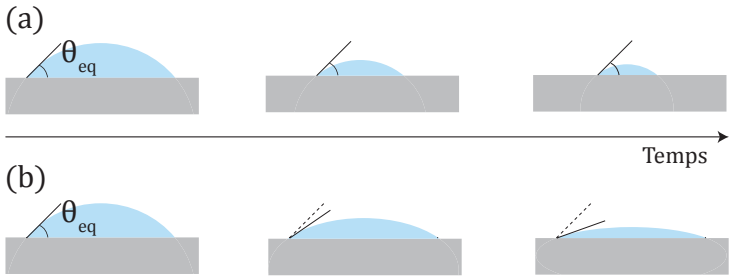


FIGURE 5.1 – Deux modèles d'étalement d'une goutte sur un substrat non poreux. (a) Angle de contact θ_{eq} constant. (b) Rayon de contact constant et angle de contact diminuant.

poration d'une goutte, indépendamment de sa taille et de sa mouillabilité pour le substrat [163].

5.1.2 Etat de l'art sur l'étalement, et l'absorption de goutte sur des substrats poreux

Bien que l'étalement de gouttes sur des substrats poreux reste un phénomène moins étudié que sur des substrats non poreux, des travaux expérimentaux et numériques visant à comprendre les mécanismes d'interaction entre gouttes et milieux poreux se développent.

Denesuk *et al.* (1993) ont utilisé la loi de Washburn pour décrire l'écoulement du fluide à travers le poreux. Ils ont proposé une expression pour le temps caractéristique de déplétion d'une goutte (calotte sphérique). Ce temps dépend du volume de la goutte, de la perméabilité du milieu poreux et du rayon de contact entre la goutte et le poreux. Le régime "rayon constant" est suivi du régime "angle de contact constant" [164]. Pour l'étalement de la goutte, Holman *et al.* (2002) ont trouvé empiriquement une loi de puissance [165] alors que Clarke *et al.* (2002) ont opté pour la dynamique moléculaire afin de décrire l'évolution de la ligne de contact de la goutte [166]. La pénétration de la goutte est supposée suivre la loi de Washburn et est caractérisée par un écoulement unidimensionnel : ils supposent que l'écoulement ne se fait que verticalement et que l'écoulement radial reste négligeable dans le cas d'un poreux isotrope. Le taux d'imprégnation dans le poreux dépend des propriétés de mouillage du liquide et du substrat : en effet, ils trouvent que le temps caractéristique d'imprégnation de l'eau est deux ordres de grandeurs plus grand que celui de solvants dont la tension superficielle est plus faible.

Davis et Hocking (1999 et 2000) ont utilisé la théorie de lubrification pour décrire l'étalement et la pénétration bidimensionnelle d'une goutte dans un milieu poreux modèle constitué de pores verticaux de taille constante et parallèles entre eux. Le cas limite d'une porosité faible a été traité et a montré que l'étalement de la goutte était rapide par rapport à la pénétration [167], [168]. Quant à Starov *et al.* (2007), ils ont employé la théorie de lubrification couplée à l'équation de Brinkman pour résoudre le problème [169]. Ils ont étudié la pénétration de goutte sur des substrats poreux fins

ayant un degré de saturation différents du même liquide que la goutte (sec, saturés partiellement ou totalement). Ils ont mis en lumière que la dynamique d'étalement peut être décrite de façon universelle. Ils ont souligné que dans le cas d'un mouillage total, l'hystérèse de l'angle de contact était présente et était déterminée par l'écoulement dans le milieu poreux. Cette hystérèse de l'angle de contact a été prise en compte dans les travaux de Hilpert et Ben-David, qui ont opté pour la loi de Washburn [170]. L'étude de Navaz *et al.* (2008) décrit un écoulement bidimensionnel basé sur la loi de Darcy et leur a permis de séparer l'absorption en 2 étapes : la pression capillaire induit une absorption rapide, qui est suivi de la diffusion du liquide dans le poreux. Cette seconde étape est comparable à l'évaporation [171].

Dans la géométrie où une goutte pénètre dans un milieu poreux épais (i.e. la goutte déposée n'imprègne pas le poreux sur toute son épaisseur), Alleborn et Raszillier (2004) ont eux aussi utilisé la théorie de la lubrification et la loi de Darcy pour déterminer les profils analytiques de la goutte et de l'interface liquide/gaz à l'intérieur du poreux [172]. Le cas d'une couche poreuse épaisse est également étudié par Starov *et al.* (2002) qui a proposé d'adimensionner la taille de la goutte et la taille de la zone imprégnée par leurs valeurs maximales, et le temps par la durée de l'expérience [173].

Oko *et al.* (2014) se sont intéressés à la pénétration de gouttes d'encre (picoL) sur des membranes poreuses épaisses. Ils ont montré l'universalité du comportement d'étalement et d'absorption en adimensionnant avec des grandeurs tenant compte des propriétés du poreux (porosité), de la nature des solvants (densité, tension superficielle, viscosité), du mouillage (angle de contact), et du volume des gouttes [174]. Les travaux théoriques et numériques de Ahmed et Sellier (2016) ont porté sur l'influence des propriétés du poreux (perméabilité, porosité, pression capillaire, angle de contact à l'équilibre) sur la forme de la zone imprégnée. Les équations de lubrification et la loi de Darcy ont été utilisées pour une goutte s'infiltrant dans un milieu poreux épais. Ils ont mis en avant que la porosité et donc la perméabilité dictaient le degré et la vitesse d'absorption. Plus la porosité est faible, plus la goutte pénètre lentement et profondément dans le poreux. L'angle de contact est un paramètre clé influençant la forme de la zone imprégnée [175].

Récemment, Tan *et al.* (2017) ont effectué des simulations numériques pour prédire l'évolution de la goutte et celle de la zone imprégnée. Un bon accord avec leurs résultats expérimentaux d'impact et d'imprégnation de gouttes d'eau et d'encre (picoL) dans du papier a été démontré. L'effet de la viscosité du solvant et de la perméabilité du poreux sont discutés [176]. Liu *et al.* (2017) ont réalisé des expériences d'imprégnation de gouttes sur des poreux formés de poudre. Ils trouvèrent que le temps caractéristique de pénétration était bien inférieur au temps de dissolution, et proposèrent une fonction universelle pouvant décrire la pénétration avec des grandeurs adimensionées [177].

Ce chapitre est composé d'une partie sur les mécanismes physiques et les temps caractéristiques lors de l'imprégnation d'une goutte, puis nous présen-

terons le montage expérimental. Nous étudierons l'imprégnation d'une goutte sessile de 3 solvants (eau, acétate d'éthyle et glycérol) dans un milieu poreux épais. Puisque l'imprégnation de gouttes dans des milieux poreux épais reste relativement peu étudié par rapport aux milieux poreux fins, nos expériences pourraient contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans les écoulements tri-dimensionnels.

Par ailleurs, il existe peu de travaux dans la littérature traitant de la visualisation de ce qui se passe à l'intérieur des milieux poreux au cours de l'imprégnation [178], [179]. L'originalité de cette partie est que nous pouvons visualiser la dynamique d'imprégnation de la goutte à l'intérieur du poreux par des méthodes optiques classiques. Ceci nous permet de comparer les perméabilités dans les directions radiale et verticale aux résultats obtenus par imagerie de neutrons dans le chapitre précédent. L'étude de la dynamique permet donc d'avoir accès à la structure des poreux. La dynamique sera suivie d'une partie sur le comportement mécanique du milieu poreux avant et après imprégnation, quantifié par micro-indentation. Enfin, nous traiterons de la structure après imprégnation par réflectivité de neutrons. La cohésion et la dissolution des matériaux seront évoquées en fin de chapitre.

5.2 Des gouttes au contact de poreux : mécanismes physiques et temps caractéristiques

Les phénomènes physiques qui interviennent lors de l'imprégnation d'une goutte dans un milieu poreux de porosité ϕ, sont illustrés sur la figure 5.2.

- L'**étalement** de la goutte au-dessus du milieu poreux est piloté par les propriétés de mouillage.
- Un **écoulement visqueux** se fait dans la goutte par effet Marangoni, qui est dû à des gradients de tension de surface générés par des gradients de températures dans la goutte au cours de l'évaporation.
- L'**absorption** de la goutte dans le milieu poreux se fait par capillarité, verticalement et radialement, suivant la loi de Washburn. Puisque le rayon a des particules est de l'ordre du nm, la pression capillaire P_{cap} peut atteindre des valeurs jusqu'à 10^8 Pa.
- L'**évaporation** pour des solvants volatils.

La forme de la zone imprégnée dépend de la viscosité du fluide, de la perméabilité du substrat et de l'état du substrat (saturé, sec) [176]. Dans nos expériences, nous supposons que les liquides mouillent parfaitement le milieu poreux du fait de la polarité des solvants et des billes de silice hydrophiles. L'angle ψ à l'intérieur du poreux informe sur les propriétés de mouillage du liquide pour le poreux, et diffère de l'angle de contact θ.

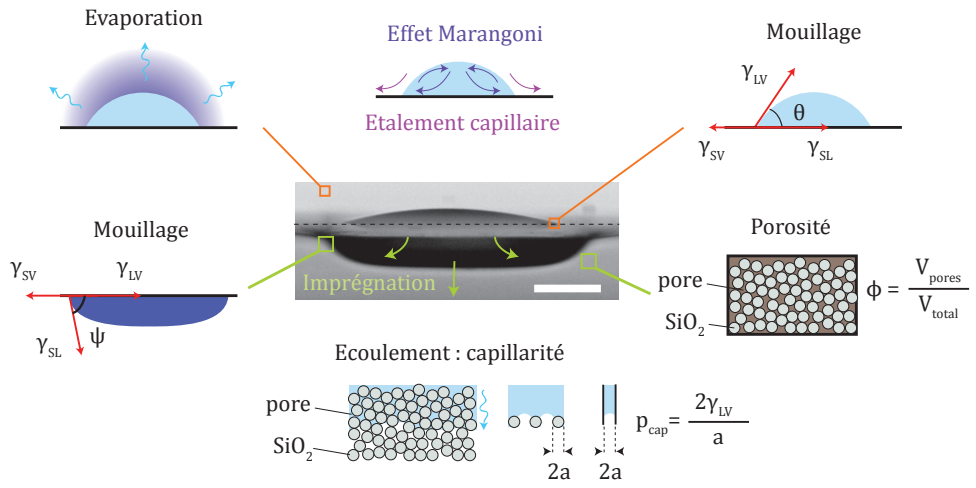


FIGURE 5.2 – Différents phénomènes physiques impliqués dans l'étalement, et l'imprégnation d'une goutte sessile d'eau dans un milieu poreux composé de nanoparticules de silice de rayon a. Ici : les nanoparticules ont 8 nm de rayon. Les écoulements vertical et radial sont indiqués par des flèches vertes. Barre d'échelle : 0,5 mm.

Nombres sans dimension et temps caractéristiques

Afin de discriminer parmi les différents mécanismes ceux qui ne sont pas dominants dans nos expériences, nous allons définir et estimer les valeurs de 2 nombres sans dimension, le nombre d'Ohnesorge et le nombre capillaire.

Le nombre d'Ohnesorge Oh compare les forces visqueuses par rapport aux forces capillaires et d'inertie. Il est défini par :

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho\gamma r_{goutte,0}}} \tag{5.1}$$

où η est la viscosité dynamique du liquide, ρ, sa masse volumique, γ sa tension superficielle, et une longueur caractéristique de la goutte est son rayon initial $r_{goutte,0}$.

Le nombre Capillaire Ca, quant à lui, relie les forces visqueuses aux forces capillaires :

$$Ca = \frac{v_{carac}\eta}{\gamma} \tag{5.2}$$

où v_{carac} est une vitesse caractéristique.

Les ordres de grandeurs de ces deux nombres adimensionnels sont détaillés pour les différents systèmes et expériences que nous allons réaliser, dans la Table 5.1 où la longueur caractéristique de la goutte est prise comme étant égale à son rayon initial, et la vitesse caractéristique v_{carac} est celle d'imprégnation verticale dans le poreux. Les propriétés des 3 solvants utilisés sont regroupées dans la Table 5.4. Pour conclure, sur ces calculs d'ordre de grandeurs, à part pour le glycérol (mais ce cas est à part), on voit que les phénomènes capillaires dominent sur les autres mécanismes. On a donc de

Solvant	$r_{goutte,0}$ **(mm)**	Oh	**signification**
Glycérol	1	5	capillarité < viscosité
Eau	1	0,003	viscosité < capillarité
Acétate	1	0,002	viscosité < capillarité
Solvant	v_{carac} **(m/s)**	Ca	**signification**
Glycérol	2.10^{-5}	$\sim 5.10^{-4}$	$Ca << 1$: capillarité prédomine
Eau	5.10^{-5}	$\sim 7.10^{-7}$	$Ca << 1$: capillarité prédomine
Acétate	7.10^{-5}	$\sim 2.10^{-6}$	$Ca << 1$: capillarité prédomine

TABLE 5.1 – Nombre d'Ohnesorge et nombre capillaire. La table 5.4 regroupe les caractéristiques des 3 solvants utilisés (glycérol, eau et acétate d'éthyle).

l'évaporation et de l'absorption (par capillarité) principalement.

Maintenant, nous allons également estimer les temps caractéristiques des différents mécanismes dominants dont l'étalement capillaire, l'absorption de la goutte, puis la diffusion du liquide à l'intérieur de la matrice poreuse et l'évaporation à travers le poreux.

— Temps d'étalement capillaire de la goutte au-dessus du poreux :

$$t_{cap} = \sqrt{\frac{\rho {r_{goutte,0}}^3}{\gamma}} \tag{5.3}$$

avec ρ, la masse volumique du liquide, γ, sa tension superficielle avec l'air et $r_{goutte,0}$, son rayon initial ;

— Temps de pénétration de la goutte dans le poreux :

$$t_{pénétration} = \frac{\eta {r_{goutte,0}}^2}{\kappa P_{cap}} \tag{5.4}$$

Ce temps est issu de la loi de Darcy $v_{Darcy} = \frac{\kappa P_{cap}}{\eta r_{goutte,0}}$ où κ est la perméabilité, P_{cap} est la pression capillaire et $r_{goutte,0}$ est pris comme une longueur caractéristique.

— Temps d'évaporation du solvant du poreux :

$$t_{evap,zone} = \frac{\eta {L_{carac,zone}}^2}{\kappa P_{cap}} \tag{5.5}$$

et $L_{carac,zone}$ est une longueur caractéristique de la zone imprégnée (rayon ou profondeur de pénétration). Le temps d'évaporation est estimé en prenant la vitesse d'évaporation mesurée expérimentalement par gravimétrie : $v_{evap} = 5.10^{-8} m.s^{-1}$ pour des conditions ambiantes ($RH \sim 50$ % à $T \sim 20$ °C).

— Temps d'évaporation de la goutte au-dessus du poreux :

$$t_{evap,goutte} = \frac{r_{goutte,0}}{v_{evap}} \tag{5.6}$$

où v_{evap} est la vitesse d'évaporation de la goutte, et son rayon initial $r_{goutte,0}$ est pris comme une longueur caractéristique de la goutte.

La Table 5.2 présente les calculs pour les 3 solvants utilisés. Les temps caractéristiques d'évaporation dans le poreux ou en dehors sont beaucoup plus longs que le temps de pénétration comme on peut le voir. Ceci montre donc que l'évaporation de la goutte est négligeable devant la pénétration.

Mécanisme	**Expression**	**Eau**	**Acétate d'éthyle**	**Glycérol**
Etalement capillaire	$t_{cap} = \sqrt{\frac{\rho {r_{goutte,0}}^3}{\gamma}}$	1,3 ms	2,2 ms	1,6 ms
Pénétration	$t_{pénétration} = \frac{\eta {r_{goutte,0}}^2}{\kappa P_{cap}}$	0,22 s	0,28 s	$3,7.10^2$ s
Evaporation (zone imprégnée)	$t_{evap,zone} = \frac{R_p}{v_{Darcy}}$	3,4 s	4,52 s	—
Evaporation (goutte)	$t_{evap,goutte} = \frac{r_{goutte,0}}{v_{evap}}$	$1,0.10^4$ s	$7,1.10^2$ s	—

TABLE 5.2 – Temps caractéristique pour des gouttes d'eau, d'acétate d'éthyle et de glycérol ayant un rayon initial $r_{goutte,0} = 0,5\ mm$. Un rayon caractéristique de la zone imprégnée de rayon $R_p = 2\ mm$. Les caractéristiques des solvants γ, ρ, η sont précisées dans la Table 5.4. La perméabilité $\kappa \approx 10^{-20}\ m^2$, la pression capillaire $P_{cap} \approx 10^7\ Pa$, la vitesse d'évaporation de l'eau $V_E = 5.10^{-8}\ m.s^{-1}$, celle de l'acétate est environ 10 fois plus grande.

En conclusion, on pourra négliger l'évaporation pour l'eau par rapport à l'imprégnation. Ceci est aussi valable pour l'acétate.

5.3 Equations du mouvement du fluide s'écoulant dans un milieu poreux

Dans cette partie, nous détaillons les équations du mouvement du fluide au-dessus et à l'intérieur du milieu poreux. Nous considérons que le fluide est incompressible de masse volumique ρ et les notations sont précisées sur la figure 5.3. Pour la goutte, l'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$\rho\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}\vec{u}\right) = -\vec{\nabla}p + \eta\Delta\vec{u} + \rho\vec{g} \tag{5.7}$$

avec $\vec{u} = (u, v, w)$ le vecteur vitesse du fluide ; p, la pression ; η, la viscosité dynamique du fluide.

L'équation de continuité s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \tag{5.8}$$

Dans le milieu poreux, la loi de Darcy gouverne l'écoulement du fluide :

$$\vec{u}_p = -\frac{\kappa_p}{\eta}\left[\vec{\nabla} p_p - \rho \vec{g}\right] \tag{5.9}$$

avec $\vec{u}_p = (u_p, v_p, w_p)$ la vitesse moyenne du fluide ; κ_p, la perméabilité du milieu poreux considéré comme étant homogène et isotrope ; p_p est la pression dans le poreux.

En négligeant la gravité *, il vient :

$$\vec{u}_p = -\frac{\kappa_p}{\eta}\vec{\nabla} p_p \tag{5.10}$$

De plus, à l'intérieur du poreux, la conservation de la masse donne :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u}_p = 0 \tag{5.11}$$

Les équations (5.10) et (5.11) combinées mènent à l'équation de Laplace pour la pression dans le poreux :

$$\Delta p_p = 0 \tag{5.12}$$

Equations implicites des profils

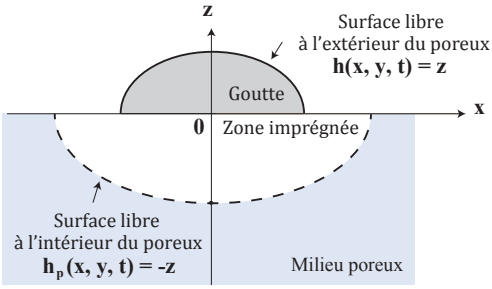


FIGURE 5.3 – Section d'une goutte dans le plan (xyz) : $h(x, y, t) = h(r, t)$ et $h_p(x, y, t) = h_p(r, t)$ avec r, la coordonnée radiale.

Soit $h(x, y, t)$ le profil de la goutte et $h_p(x, y, t)$, celui du front fluide à l'intérieur du milieu poreux (voir figure 5.3). Ils sont tous deux positifs (convention adoptée) et définis par une équation implicite :

$$F(x, y, z, t) \equiv h(x, y, t) - z = 0 \tag{5.13}$$

$$F_p(x, y, z, t) \equiv h_p(x, y, t) + z = 0 \tag{5.14}$$

∗. Gravité négligée pour des gouttes dont le volume est inférieur au μL.

Conditions aux limites

— Pour la goutte, la condition cinématique s'écrit :

$$\frac{DF}{Dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})F = \frac{\partial h}{\partial t} + u\frac{\partial h}{\partial x} + v\frac{\partial h}{\partial y} - w = 0 \tag{5.15}$$

— Il en va de même pour la condition cinématique reliant l'évolution du front fluide avec l'écoulement à l'intérieur du poreux :

$$\frac{DF_p}{Dt} = \frac{\partial F_p}{\partial t} + (\vec{u}_{p,inters} \cdot \vec{\nabla})F_p = \phi\frac{\partial h_p}{\partial t} + u_p\frac{\partial h_p}{\partial x} + v_p\frac{\partial h_p}{\partial y} + w_p = 0 \tag{5.16}$$

où $\vec{u}_{p,inters}$ est la vitesse interstitielle, définie par $\vec{u}_{p,inters} = \phi\vec{u}_p$, et ϕ est la porosité du milieu poreux.

— La condition de non-glissement pour la goutte à la surface du substrat, en $z = 0$, se traduit par :

$$u(x, y, 0, t) = v(x, y, 0, t) = 0 \tag{5.17}$$

L'hypothèse sous-jacente est que l'absorption du liquide se fait uniquement dans la direction verticale.

— La conservation de la masse en $z = 0$ montre que la vitesse verticale de la goutte et celle du front liquide sont identiques :

$$w(x, y, 0, t) = w_p(x, y, 0, t) \tag{5.18}$$

— La continuité de la pression en $z = 0$:

$$p(x, y, 0, t) = p_p(x, y, 0, t) \tag{5.19}$$

— Et la pression de part et d'autre du front liquide s'écrit :

$$p_p|_{z=-h_p} = p_a - p_c \tag{5.20}$$

où p_a est la pression de l'air ambiant dans le poreux (pression de référence) et p_c est la pression capillaire.

— les contraintes tangentielles à l'interface sont considérées comme nulles à cause du contraste de viscosités entre l'air et le fluide.

Goutte : approximation de lubrification

L'approximation de lubrification suppose que l'écoulement **dans la goutte** se fait essentiellement dans les directions x et y (les dimensions dans le plan (xOy) sont supérieurs à la dimension verticale). **Dans la couche poreuse**, l'équation (5.12) permet donc de négliger les dérivées en x et y, $\frac{\partial p}{\partial x}$ et $\frac{\partial p}{\partial y}$, par rapport à la dérivée en z, $\frac{\partial p}{\partial z}$. Ainsi dans le poreux, le fluide s'écoule principalement dans la direction verticale.

Les équations gouvernant l'écoulement, les conditions aux limites ainsi que les équations de conservation se réduisent en un système d'équations différentielles reliant le profil de la goutte $h(x, y, t)$ et le profil du front liquide $h_p(x, y, t)$ dans le poreux :

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{3\eta}\vec{\nabla} \cdot (h^3\vec{\nabla}p) = w_p \tag{5.21}$$

$$\frac{\partial h_p}{\partial t} = -\frac{w_p}{\phi} \tag{5.22}$$

Pour la région centrale de la goutte, la ligne de contact est traitée à part, Alleborn et al. supposent un profil paraboloïde avec un angle de contact de la goutte qui décroit avec $h(r,t) = C\left[r^2_{goutte}(t) - r^2(t)\right]$ où C est une constante déterminée à partir des conditions initiales et $r_{goutte}(t)$ est le rayon de la goutte [172]. Ils obtiennent une équation différentielle pour $r_{goutte}(t)$, donc ils ont $h(r,t)$. Et pour le profils à l'intérieur du milieu poreux, ils obtiennent : (i) pour $r(t) < r_{goutte}(t), h_p(t)$; et (ii) pour $r(t) > r_{goutte}(t), h_p(t) = 0$. D'où les profils de la goutte et de la zone imprégnée en fonction de t.

On comparera les profils obtenus théoriquement à nos profils obtenus expérimentalement dans la partie suivante. Nous allons donc détailler les expériences réalisées afin d'obtenir ces profils expérimentaux.

5.4 Matériel et méthode

Nous étudions 2 types de poreux et 3 solvants pour voir l'effet de la perméabilités et des propriétés des solvants sur l'imprégnation.

Formation des milieux poreux Les milieux poreux sont issus du séchage des dispersions de Ludox SM-30 et Ludox HS-40, à hygrométrie contrôlée RH $\simeq$ 54 %. Leur caractérisation a été faite dans le chapitre précédent (voir la Table 5.3). Les poreux consolidés à partir du Ludox TM-50 et du Klebosol 50R50 présentent une surface non lisse, avec des structures qui s'apparentent à des stries [118]. Ils ne sont pas utilisés ici car l'hypothèse que les gouttes soient axisymétriques ne serait pas vérifiée.

Les dispersions n'ont pas été dialysées. La conséquence est que les forces de cohésion du gel formé sont mal connues et complexes. Il n'y a plus seulement les interactions de van der Waals qui peuvent être négligeables. De plus, la cohésion du gel est modifiée au cours du temps.

Après séchage, nous obtenons des fragments constitués de particules de silice et d'eau piégée entre les particules (l'eau qui est à la surface des particules appelée eau liée, et l'eau piégée dans les pores fermés). Nous attendons deux semaines après le dépôt des dispersions commerciales avant d'utiliser les fragments comme milieux poreux pour ces expériences d'imprégnation. Ceci évite une fracturation des systèmes pendant l'imprégnation.

Système consolidé Poreux solide	a (nm)	ϕ	κ_{KC} (m^2)	r_{eff} (nm)
SM-30	5	$0,33$	$2,0.10^{-20}$	$1,6$
HS-40	8	$0,31$	$3,7.10^{-20}$	$2,4$

TABLE 5.3 – Poreux constitués de particules de silice de rayon a, de porosité ϕ, de perméabilité κ_{KC}(loi de Kozeny-Carman) et de rayon effectif de pores r_{eff}.

Choix des solvants Les paramètres pouvant changer d'un solvant à un autre sont sa volatilité, sa viscosité (pour une température ambiante donnée), son mouillage par rapport aux gels colloïdaux.

Nous choisissons l'eau (H_2O), et l'acétate d'éthyle ($C_4H_8O_2$) comme solvants utilisés en conservation curative et en restauration, que ce soit en peinture ou dans d'autres spécialités (métal, céramique...), et le glycérol ($C_3H_8O_3$). Bien que ce dernier ne soit pas utilisé en restauration à notre connaissance, il présente l'intérêt d'être non-volatil. Les caractéristiques de ces trois solvants sont présentées dans la Table 5.4.

Solvant	Masse moléculaire M_w $(g.mol^{-1})$	Masse volumique ρ $(kg.m^{-3})$	Tension superficielle γ $(mN.m^{-1})$	Viscosité dynamique η $(mPa.s)$	Pression de vapeur $(mmHg)$
Eau	18	1000	72,8	1	17,6
Acétate d'éthyle	88,11	900	23,8	0,43	73
Glycérol	92,1	1260	63	1490	<0,001

TABLE 5.4 – Propriétés des solvants utilisés pour l'imprégnation, à T = 20°C.

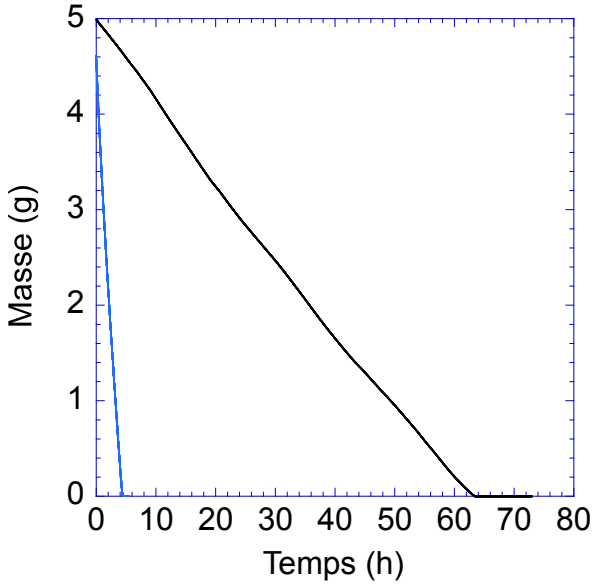


FIGURE 5.4 – Evaporation de 5 mL d'eau (courbe noire) et de 5 mL d'acétate d'éthyle (courbe bleue), dans une coupelle en verre de $2R_{coup}$=3,5 cm de diamètre.

La figure 5.4 montre la courbe d'évaporation de l'eau et celle de l'acétate d'éthyle, placés dans une coupelle circulaire. Sur la partie linéaire, la régression linéaire donne une pente de $-0,0797\ g/h$ pour l'acétate d'éthyle et de $-1,0188\ g/h$ pour l'eau, pour un taux d'humidité compris entre 40 et 50%. La vitesse

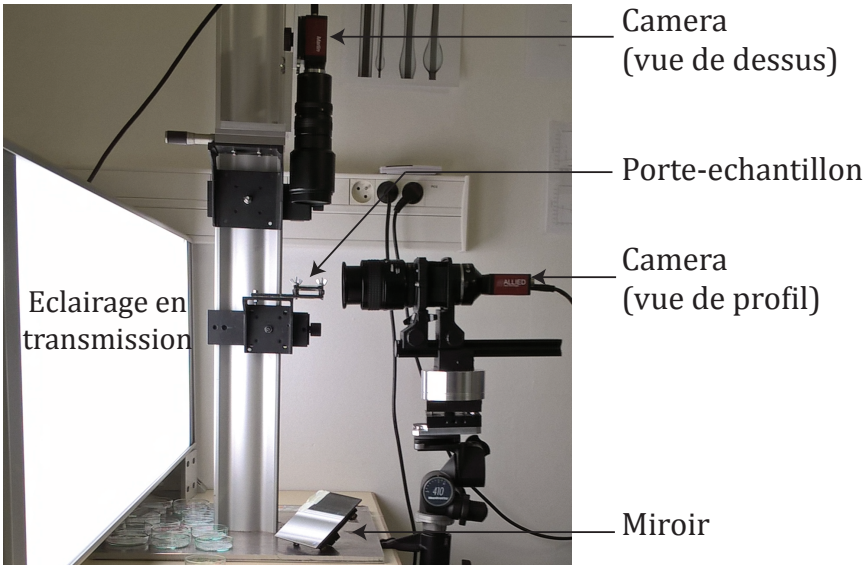
d'évaporation est définie ainsi :

$$v_{evap} = -\frac{1}{\rho S_{evap}}\frac{dm}{dt} = -\frac{1}{\rho \pi R_{coup}^2}\frac{dm}{dt} \tag{5.23}$$

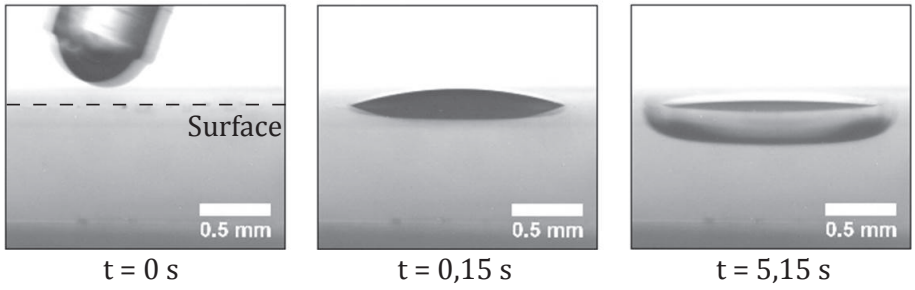
où ρ est la masse volumique du liquide ; S_{evap}, la surface d'évaporation ; m, la masse de liquide ; R_{coup}, le rayon de la coupelle circulaire contenant le liquide.

Ceci donne ${v_{evap}}^{eau} = 2,3.10^{-8}\ m.s^{-1}$ et ${v_{evap}}^{acetate} = 3,3.10^{-7}\ m.s^{-1}$. L'acétate d'éthyle s'évapore environ 14 fois plus vite que l'eau.

5.4.1 Montage expérimental



(a)



(b)

FIGURE 5.5 – (a) Photo du montage expérimental. (b) Photos lors du dépôt d'une goutte de glycérol sur un poreux issus du séchage du Ludox HS-40 (vues de profil).

Le montage expérimental (figure 5.5) est constitué d'un porte échantillon dont nous réglons l'horizontalité à l'aide de trois vis et d'un niveau à bulles.

La vue de profil est obtenue par transmission et permet de suivre la dynamique d'imprégnation de la goutte sur la tranche. Quant à la vue de dessus, la lumière réfléchie par un miroir éclaire par-dessous l'échantillon. Ceci permet de vérifier que la goutte déposée est bien axisymétrique. La verticalité et l'horizontalité des caméras sont faites à l'aide d'un niveau à bulles.

La durée de l'imprégnation dépend de la taille de la goutte déposée initialement et des propriétés physico-chimiques du solvant. Dans le cas du glycérol, les caméras utilisées sont des Marlin F131B (Allied Vision Technologies). Nous faisons des acquisitions d'images de manière synchrone pour les deux vues. La fréquence d'acquisition est 1,875 images par seconde. Concernant les dynamiques d'imprégnation de l'eau et de l'acétate d'éthyle, beaucoup plus rapides que celles avec du glycérol, nous utilisons une caméra rapide Eo Sens n °6546 CF 25 -290 (MIKROTRON GmbH) à une fréquence de 200 Hz.

La difficulté des réglages repose sur la vue de profil. En effet, il faut que le milieu poreux soit suffisamment transparent et peu large pour avoir une transmission élevée. De plus, la forme des fragments n'étant pas contrôlable, nous choisissons des fragments dont les bords sont parallèles afin que le trajet optique soit le même au niveau de la zone imprégnée (figure 5.6). La visualisation de l'interface substrat/goutte et l'observation de la région imprégnée nécessite une mise au point délicate de la zone de contact entre la goutte et le substrat, puisque celle-ci évolue au cours du temps.

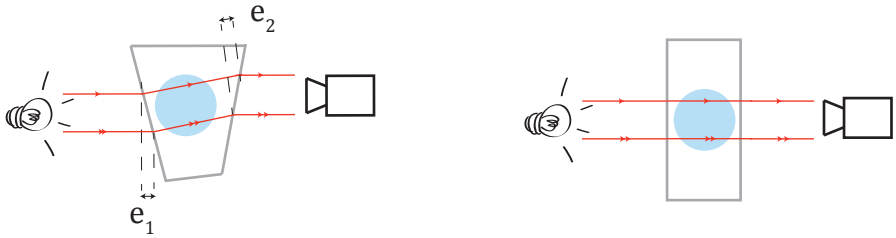


FIGURE 5.6 – Trajets optiques de deux rayons traversant la zone imprégnée. Gauche : pour un fragment aux côtés non parallèles, les deux rayons possèdent des trajets optiques différents, e_1 et $e2$ représentent les différences. Droite : les deux rayons ont le même trajet optique pour un fragment présentant deux faces parallèles.

Si la caméra est légèrement inclinée par rapport à l'horizontal, ceci introduit une légère erreur pour la détection de la hauteur de la goutte comme le montre la figure 5.7. Evaluons les conséquences d'une inclinaison de la caméra d'un angle de 1 à 3°par rapport à l'horizontale. Sachant que $h = \frac{h_0}{\frac{1-cos\theta cos\alpha}{1-cos\alpha}}$, pour $\theta = 20$ °, et 1°$< \alpha <$ 3°, on a 1,3 $< \frac{1-cos\theta cos\alpha}{1-cos\alpha} <$ 2,4. Et pour $\theta = 30$ °, et 1°$< \alpha <$ 3°, on a 1,1 $< \frac{1-cos\theta cos\alpha}{1-cos\alpha} <$ 1,4. Nous avons mesuré un angle de contact d'avancée égal à 30°pour un poreux de Ludox SM-30, et un angle de 20°pour un poreux de Ludox HS-40.

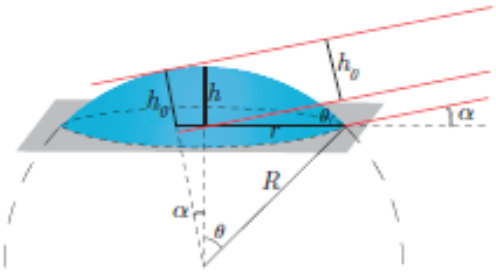


FIGURE 5.7 – Effet d'un tilt de la caméra [180].

Dépôt de gouttes et condition sur leur rayon initial Le prélèvement du solvant et le dépôt de goutte se fait avec une micropipette Fisherbrand Elite, 0.5-5 μL. Nous nous assurons de :

— déposer des gouttes délicatement pour ne pas avoir d'effets liés à l'inertie (figure 5.8).

— et de former des gouttes dont le rayon initial est inférieur à la longueur capillaire l_c (les valeurs pour les trois solvants se trouvent dans la Table 5.5). Ainsi la gravité est négligeable devant la capillarité, les gouttes auront une forme de calotte sphérique, ce qui permet de calculer leur volume. Ajoutons que pour chaque image en vue de profil, nous vérifions que la goutte est circulaire en vue de dessus en mesurant manuellement la circularité $Circ = \frac{4\pi * Aire}{Périmètre^2}$. Pour nos expériences, la circularité varie entre 0,98 et 1. Cette vérification est nécessaire pour s'assurer que la goutte a la forme d'une calotte sphérique.

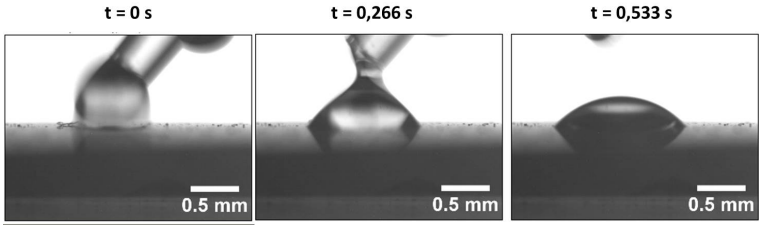


FIGURE 5.8 – Dépôt d'une goutte au contact du substrat, évitant ainsi l'impact et l'inertie.

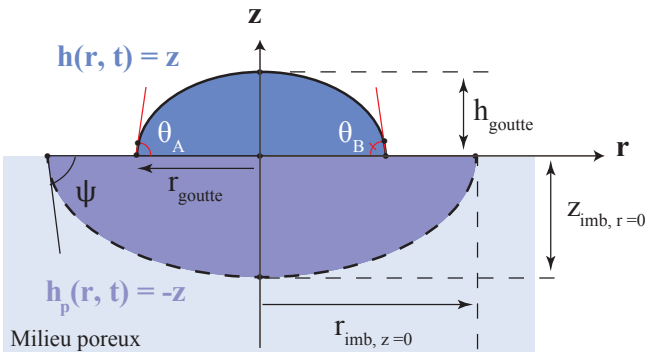
Solvant	$\gamma(N.m^{-1})$	$\rho(kg.m^{-3})$	$l_c(mm)$
Glycérol	63.10^{-3}	$1.26.10^3$	2.3
Eau	70.10^{-3}	1.10^3	2.7
Acétate d'éthyle	$23,8.10^{-3}$	$0.9.10^3$	1.64

TABLE 5.5 – Longueurs capillaires pour les solvants utilisés.

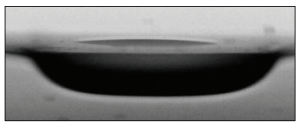
5.4.2 Grandeurs physiques mesurées

Afin d'extraire les profils de gouttes et de la zone imprégnée, nous avons développé un programme de traitement des images sous Image J et Python. Tout d'abord, nous effectuons un seuillage de niveau de gris différent pour la goutte et pour la zone imprégnée. Les coordonnées des pixels des contours sont enregistrées. Ensuite, le programme sous Python distingue la partie de l'image au-dessus de l'interface poreux/air, et celle en-dessous. Au cours du temps, nous déterminons les grandeurs représentées sur la figure 5.9 :

- le rayon de la goutte r_{goutte},
- la hauteur de la goutte h_{goutte},
- le volume de la goutte en faisant l'hypothèse qu'elle a la forme d'une calotte sphérique : $V_{goutte} = \frac{\pi}{6} h_{goutte}(3r_{goutte}^2 + h_{goutte}^2)$,
- l'angle de contact entre la goutte et le milieu poreux (angles $\theta_A = \theta_B$),
- une autre méthode consiste à calculer l'angle $\theta_{géom}$ par des considérations géométriques : $\theta_{géom} = arctan(\frac{r_{goutte}}{R_s - h_{goutte}})$ avec R_s, le rayon de courbure de la goutte,
- le volume de la zone imprégnée dans le milieu poreux V_{wet},
- la profondeur de pénétration de la goutte z_{imb} au centre en $r = 0$,
- l'étalement radial de la zone imprégnée r_{imb} en $z = 0$,
- l'angle que fait la zone imprégnée avec l'interface poreux/air ψ,



(a)



(b)

FIGURE 5.9 – (a) Schéma représentant une goutte de liquide vue de profil, imprégnant un milieu poreux. (b) Profil expérimental d'une goutte d'eau sur un poreux de Ludox HS-40.

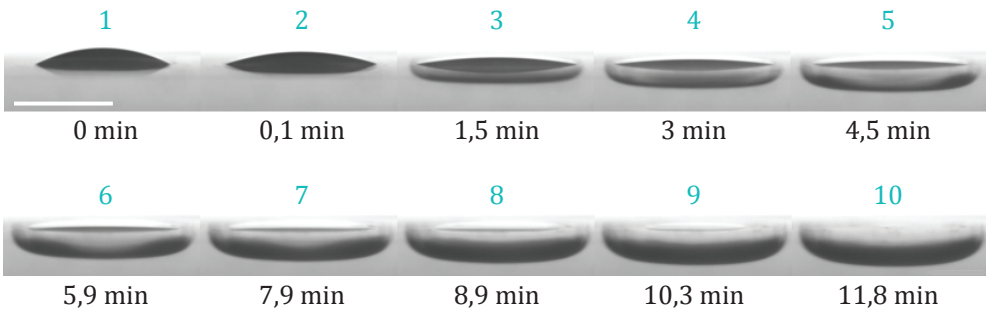
Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas d'aberrations optiques par conservation du volume (fluides incompressibles). Nous pouvons à présent nous intéresser à l'évolution de la goutte au cours du temps.

5.5 Résultats et discussions

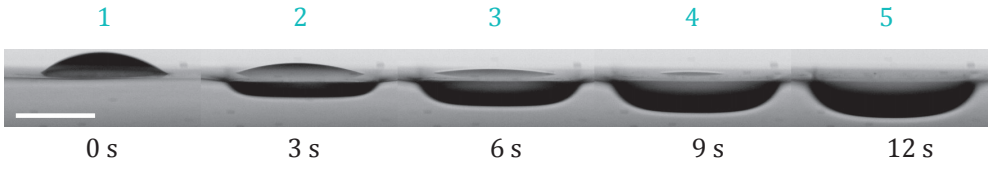
5.5.1 Mécanismes

Nous allons décrire la dynamique d'imprégnation, tout d'abord d'une goutte de glycérol.

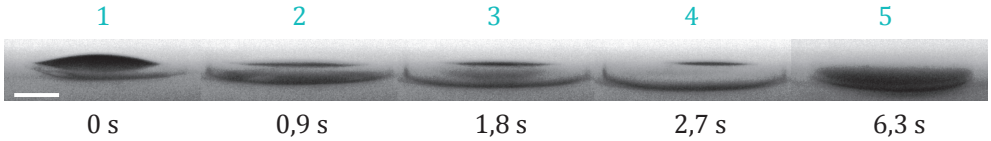
La figure 5.10 montre les différents phénomènes lors de l'imprégnation : il y a étalement de la goutte (figure 5.10(a) - images 1 à 5), l'angle de contact diminue et le rayon de la goutte augmente. Puis, il y a absorption par capillarité et diffusion de la goutte dans le milieu poreux. La figure 5.10(a) - images 3 à 9 - montrent que la goutte a atteint un rayon maximal puis qu'elle pénètre dans le poreux. Son rayon diminue alors à nouveau tandis que celui de la zone imprégnée augmente. Les images correspondantes à l'imprégnation avec l'eau et l'acétate d'éthyle sont présentées sur les figures 5.10 (b) et (c). On observe les mêmes comportements. La visualisation avec l'acétate est plus délicate car les dynamiques sont plus rapides, et les propriétés de mouillage font que la zone imprégnée est très étendue. Enfin, pour l'eau et l'acétate, il y a évaporation du solvant de la zone imprégnée (après les images 5, figures 5.10(b) et (c)).



(a) Glycérol



(b) Eau



(c) Acétate d'éthyle

FIGURE 5.10 – Evolution de goutte sur un poreux de Ludox HS-40 ($a \sim 8\ nm$). (a) Glycérol a un volume initial de 0,1 μL. (b) Eau de volume initial de 0,2 μL. (c) Acétate d'éthyle : le volume initial vaut 80 picoL. Barre d'échelle : 1 mm.

Des diagrammes spatio-temporels nous permettent de suivre le front d'imprégnation avec le temps. La figure 5.11(b) montre le diagramme spatio-temporel vertical pour une goutte d'eau et pour la zone imprégnée par cette dernière : la ligne rouge ($r = 0$, voir figure 5.11(a)) est suivie au cours du temps. Les numéros correspondent aux images en figure 5.11(c). Au-dessus du poreux, la hauteur de la goutte diminue au cours du temps jusqu'à disparaître (images 1 à 6 de la figure 5.11(c)). Dans la zone imprégnée, nous voyons que l'eau pénètre de plus en plus profondément dans le milieu poreux. Puis, une fois que la goutte a disparu de la surface, elle atteint presque une profondeur maximale de pénétration verticale (images 7 à 9 de la figure 5.11(c)).

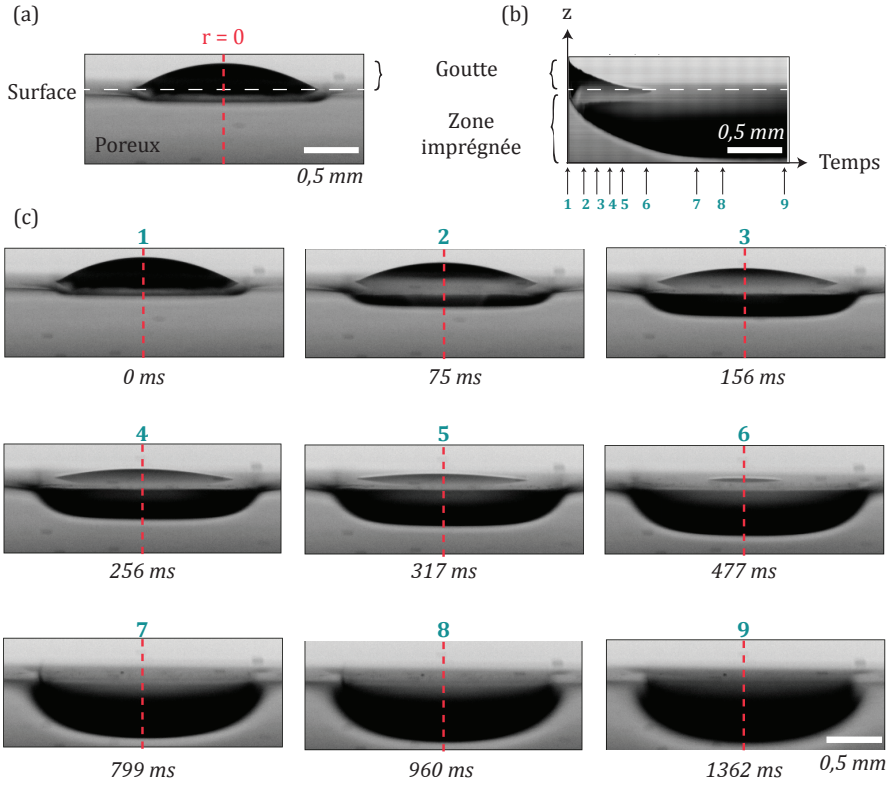


FIGURE 5.11 – (a) Photo montrant la goutte, la surface du poreux et l'intérieur du poreux. La ligne rouge en pointillés correspond à $r = 0$. (b) Diagramme spatio-temporel pour la ligne rouge, montrant l'évolution de la goutte $h(r = 0, t)$ et de l'interface eau/air à l'intérieur du poreux, $h_p(r = 0, t)$. (c) Photos correspondantes aux numéros du spatio-temporel. Barre d'échelle : 0,5 mm.

Les figures 5.12(a) et (b) montrent 2 diagrammes spatio-temporels horizontaux dans la goutte et dans la zone imprégnée, respectivement. Il s'agit ici de suivre les lignes horizontales rouge et bleue au cours du temps (figure 5.12(c)).

Suivons l'évolution radiale de la goutte au cours du temps, le long de la ligne entre r_A et r_B (figure 5.12(a)). La goutte s'étale, a un rayon constant puis ce rayon décroît car elle s'imprègne. Elle disparaît de la surface (image 6) et nous n'observons plus rien après dans le diagramme.

Concernant la zone imprégnée (figure 5.12(b)), la zone imprégnée apparaît dès l'image 1 mais n'atteint pas encore la ligne horizontale bleue reliant r_C à

r_D, et ce jusqu'à l'image 3. Donc le diagramme spatio-temporel ne montre le rayon de la zone qu'à partir de l'image 4. La zone imprégnée voit son rayon augmenter jusqu'à l'image 7 puis il y a évaporation, et son rayon diminue radialement.

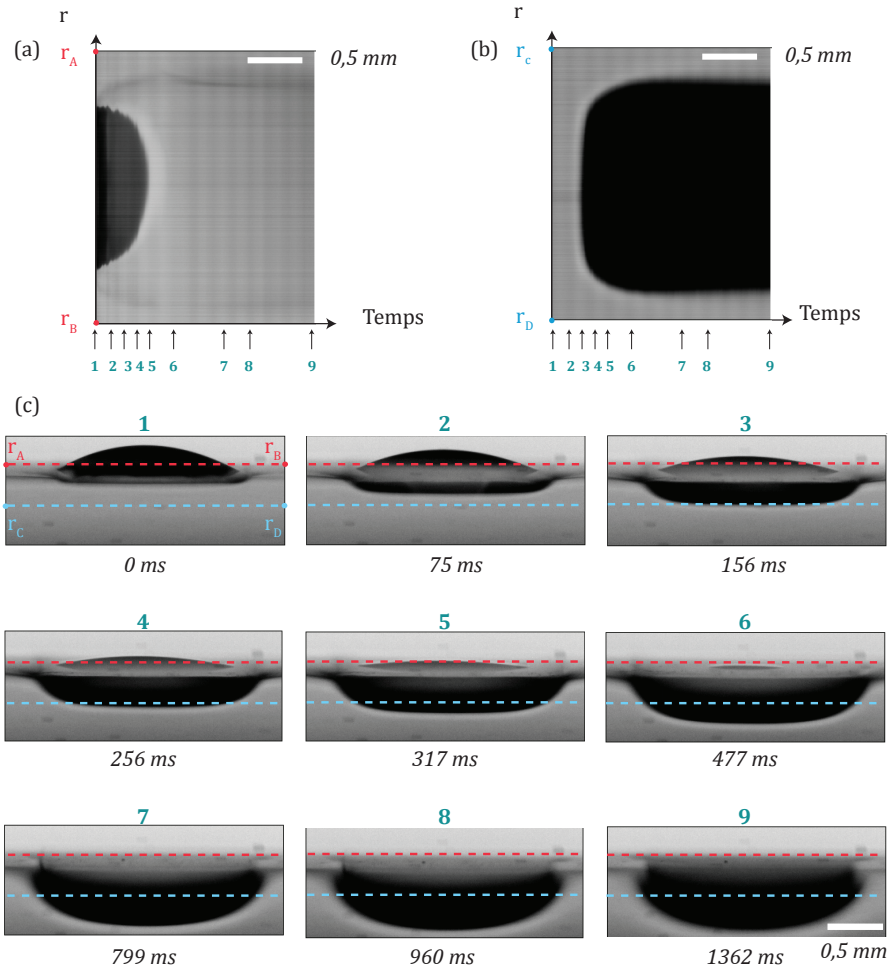


FIGURE 5.12 – (a) Diagramme spatio-temporel pour la ligne horizontale rouge dans la goutte. (b) Diagramme spatio-temporel pour la ligne horizontale bleue à l'intérieur du poreux. (c) Photos correspondantes aux numéros des spatio-temporels. Barre d'échelle : 0,5 mm

Nous observons donc deux étapes lors de l'imprégnation d'une goutte sur un substrat poreux.

— Etape 1 : la goutte s'étale, son rayon augmente avec le temps et l'angle de contact θ qu'elle fait avec le substrat poreux diminue.
— Etape 2 : au cours de l'imprégnation, le rayon de la goutte diminue alors que l'angle de contact θ reste constant jusqu'à ce que la goutte disparaisse ; à l'intérieur du poreux, la zone imprégnée a un rayon qui augmente ainsi que l'angle ψ.

5.5.1.1 Comparaison de profils expérimentaux et théoriques

Des simulations numériques ont été réalisées par Alleborn et Raszillier, ils ont résolu ces équations et ont trouvé les profils des gouttes et de la zone imprégnée en fonction du temps [172]. Nous allons comparer nos profils expérimentaux à leur profils numériques.

La résolution numérique des équations d'évolution des profils de la goutte $h(t)$ et de la zone imprégnée $h_p(t)$ (équations (5.21) et (5.22) respectivement), donne les profils présentés sur la figure 5.13.

Nous avons présenté en face des profils théoriques, les profils extraits de nos expériences. Dans les premiers temps, on observe bien l'étalement de la goutte, puis le solvant commence à pénétrer dans le milieu poreux (image *(d)*, figure 5.13). A ce moment, le rayon de la goutte diminue puis le rayon de la zone imprégnée augmente et l'on observe (images *(d)* à *(g)*, figure 5.13) que le front de la zone imprégnée est plat : $h_p(r,t)$ est indépendant de r. Le profil est horizontal alors qu'intuitivement, on pourrait penser que plus on est proche du centre ($r = 0$), plus le solvant pénètre profondément car la pression est plus importante au-dessus puisque la hauteur du liquide est maximale en $r = 0$. L'explication se trouve dans la résolution numérique de l'équation (51) des travaux de Alleborn et Raszillier (2004) [172] : au tout début, la pénétration du solvant est très rapide pour atteindre la loi de Washburn $h_p(r,t) \sim \sqrt{t}$ en fonction de la distance $1/r$.

Le régime de Washburn est atteint plus lentement proche du centre ($r = 0$) donc la pénétration commence plus tôt vers le centre, mais comme elle avance moins vite, les zones plus éloignées du centre rattrapent la zone centrale d'où le profil plat (images (e) à (i) de la figure 5.13).

La dernière étape apparaît lorsque $r_{goutte}(t)$ décroît et la pénétration commence à s'étaler plus loin que $r_{goutte}(t)$ avec $r_{imb}(t) > r_{goutte}(t)$ (à partir de l'image *(g)*) et $r_{imb}(t)$ augmente, mais ensuite reste constante. Puis h_p augmente alors que h diminue.

Le profil est abrupt entre $r_{imb}(t)$ et la partie plate du front. Sur la figure 5.13 *(i)*, la zone plate s'arrête au niveau de r_{goutte} et donc après le profil abrupt.

En fait, tant qu'il y a encore une goutte au dessus, la zone plate existe et son étendue correspond au diamètre de la goutte au dessus (figure 5.13 *(k)*). Puis, quand la goutte disparait complètement, la zone plate tend à disparaître et donc le profil est moins abrupt. Finalement, on peut parfaitement expliquer les profils des gouttes et des zones imprégnées grâce à l'hydrodynamique (équations de lubrification pour la goutte, et loi de Darcy pour l'écoulement dans le poreux).

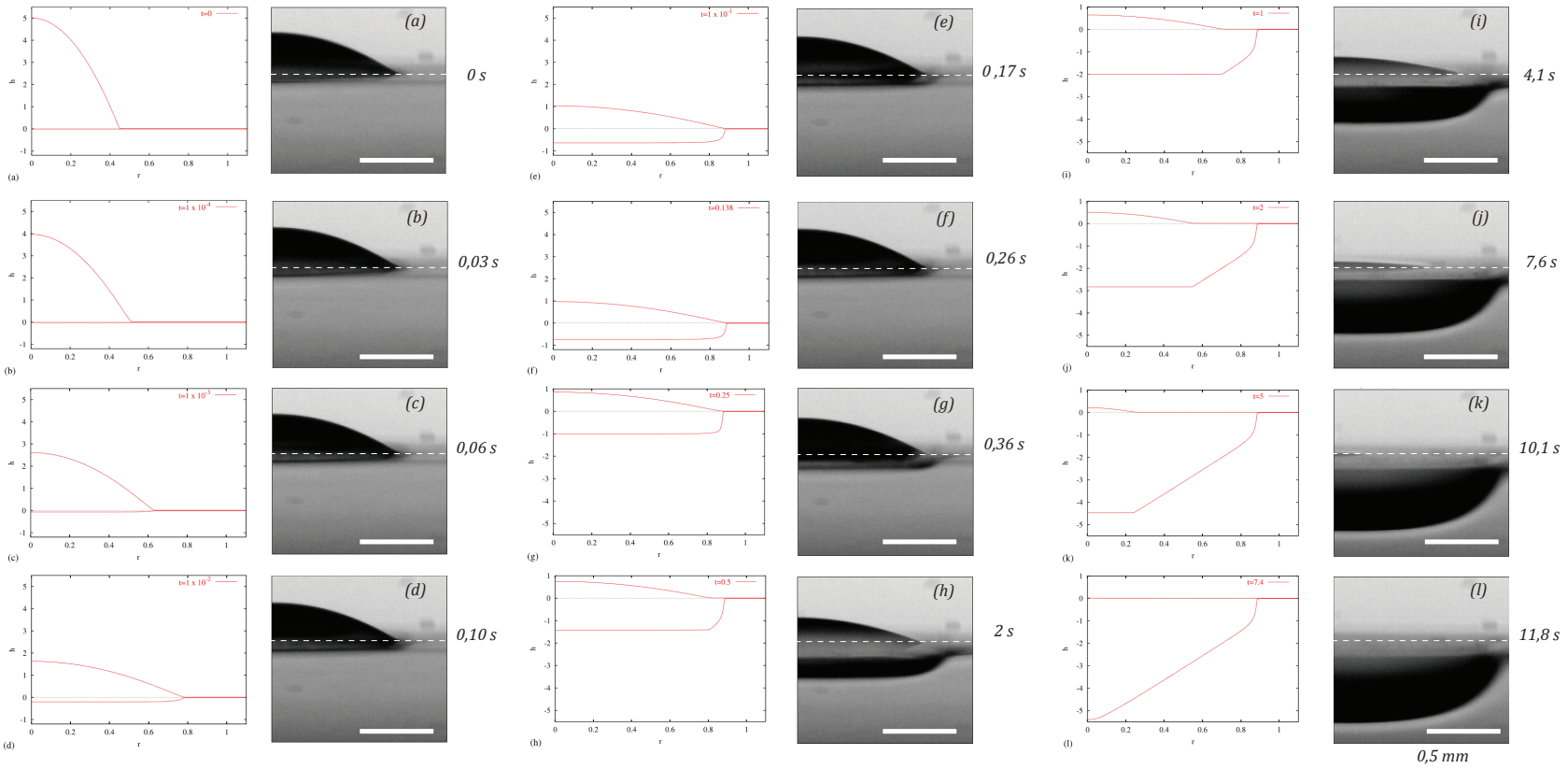


FIGURE 5.13 – Comparaison des profils théoriques en rouge (figure 9, [172]) avec nos profils expérimentaux, situés à droite des profils théoriques. La goutte d'eau a un volume initial de 0,2 μL et pénètre dans un poreux de HS-40 ($a \sim 8\ nm$). Ligne en pointillés blancs : surface du poreux. Barre d'échelle : $0,5\ mm$.

5.5.2 Influence de la viscosité et du volume déposé sur les profils

Maintenant, l'étude porte sur l'influence des paramètres physiques tel que le volume initial de la goutte déposée ou la viscosité de solvant, sur la forme des profils.

5.5.2.1 Rayon de la goutte et angle de contact

La figure 5.14 montre l'évolution du rayon de la goutte r_{goutte} et de l'angle de contact θ_A au cours du temps, pour une goutte d'eau sur un substrat poreux issu du séchage du Ludox HS-40 ($a \sim 8\ nm$).

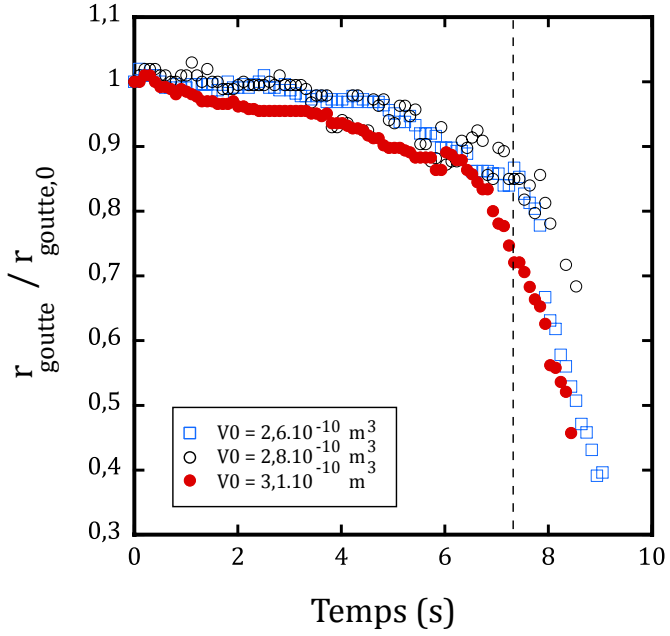
Au départ, la goutte d'eau s'étale donc le rayon augmente jusqu'à atteindre le rayon maximal. Puis ce rayon diminue au cours du temps. La ligne verticale en pointillés montre qu'un changement de pentes est notable pour le rayon et est relié à un changement de l'angle de contact. Cette corrélation entre angle de contact et rayon de la goutte est une observation classique pour l'étalement d'une goutte sur un substrat non poreux. De plus, pour différents volumes initiaux assez proches, les courbes se superposent, ce qui montre une bonne reproductibilité des mesures.

5.5.2.2 Adimensionnements

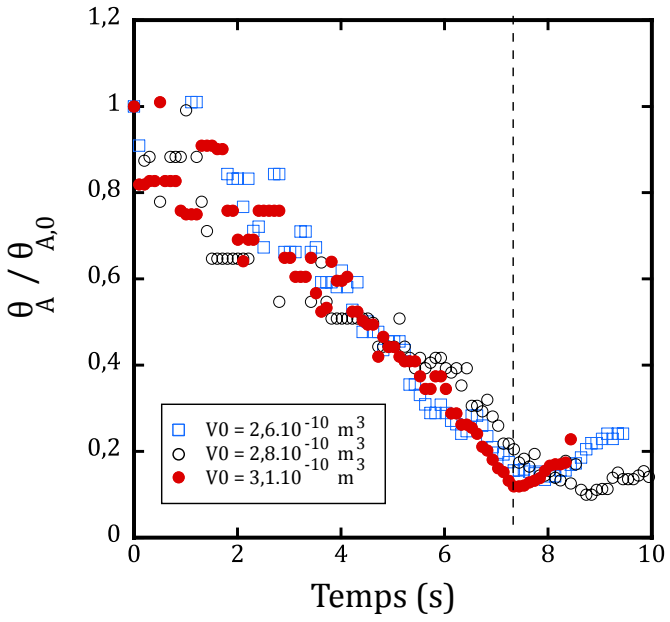
Afin de regrouper nos résultats, nous avons choisi de renormaliser le rayon de base de la goutte r_{goutte} par le rayon maximal de la goutte $r_{goutte,max}$. Pour normaliser le temps, nous prenons le temps caractéristique donné par la loi de Darcy $t_{Darcy} = \frac{\eta h^2_{goutte}(t^*)}{\kappa P_{cap}}$. η est la viscosité dynamique du solvant ; $h^2_{goutte}(t^*)$ est la hauteur de la goutte à l'instant t^*, qui est défini par $r_{goutte}(t^*) = r_{goutte,max}$ (lorsque l'étalement de la goutte est maximal). κ est la perméabilité déterminée par imagerie de neutrons dans le chapitre précédent et nous prenons $P_{cap} \sim \frac{\gamma}{a}$, avec γ, la tension superficielle du solvant et a, la taille des particules constituant le poreux.

La figure 5.15 montre les grandeurs caractéristiques de la goutte au-dessus du poreux, pour différents solvants et pour les 2 types de poreux (issus du séchage du Ludox HS-40 et du Ludox SM-30). Nous voyons que les courbes adimensionnées se superposent pour le rayon normalisé de la goutte en fonction du temps normalisé par le temps caractéristique de Darcy (voir figure 5.15(a)). Ceci prouve que le temps caractéristique de Darcy fonctionne bien pour décrire la pénétration des gouttes puisque les mesures mettent en valeur principalement des viscosités et des poreux différents.

Les mesures présentées sur la figure 5.15(b) correspondent à une valeur moyenne entre l'angle droit θ_A et l'angle gauche θ_B (voir figure 5.9). La symétrie la meilleure correspond à l'acétate, la moins bonne au glycérol. Il y a bien une corrélation entre les changements d'allure de l'angle de contact et du rayon de la base de la goutte, même pour le cas de l'acétate où l'allure est moins claire.

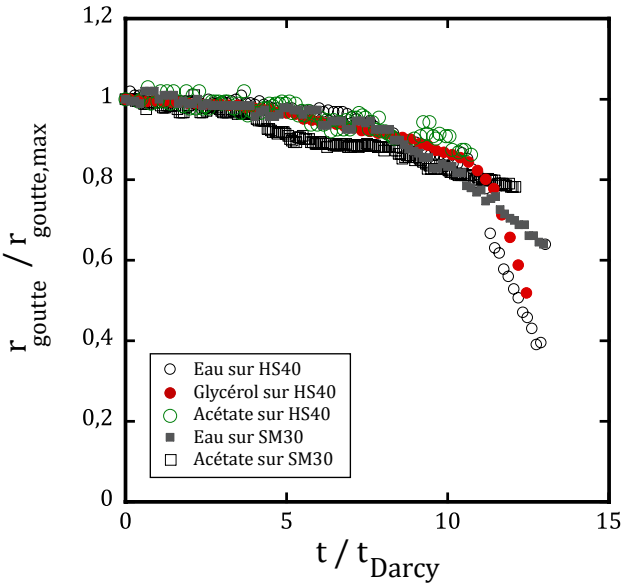


(a)

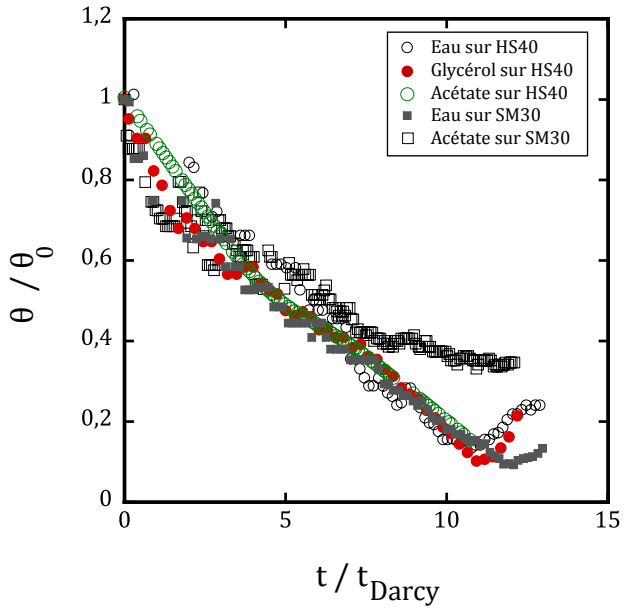


(b)

FIGURE 5.14 – Imprégnation de gouttes d'eau de différents volumes sur un milieu poreux (HS40). (a) Goutte à l'extérieur du poreux : $r_{goutte}/r_{goutte,0} = f(t)$. (b) Angle de contact de la goutte : $\theta_A/\theta_{A,0} = f(t)$. La ligne verticale en pointillés indique un changement de comportement du rayon de la goutte corrélé à l'angle de contact.



(a)



(b)

FIGURE 5.15 – Imprégnation de gouttes de différentes viscosités (eau, glycérol et acétate d'éthyle) sur différents milieux poreux (HS40 et SM30). (a) Goutte à l'extérieur du poreux : $r_{goutte}/r_{goutte,max} = f(t/t_{Darcy})$. (b) Angle de contact moyen de la goutte : $\theta/\theta_0 = f(t/t_{Darcy})$. $r_{goutte,max}$: rayon maximal de la goutte, θ_0 : angle de contact initial de la goutte. t_{Darcy} est le temps caractéristique de pénétration de la goutte dans le poreux : $t_{Darcy} = \frac{\eta h^2_{goutte}(t^*)}{\kappa P_{cap}}$ où t^* est défini par : $r_{goutte}(t^*) = r_{goutte,max}$.

Concernant la zone imprégnée, la figure 5.16 montre la profondeur de pénétration verticale, z_{imb}, normalisée par la hauteur initiale de la goutte, $h_{goutte,0} = h_{goutte}(t = 0)$. Quel que soit le solvant ou le milieu poreux, les courbes se superposent en une courbe maîtresse, montrant que les adimensionnements sont corrects pour décrire l'imprégnation.

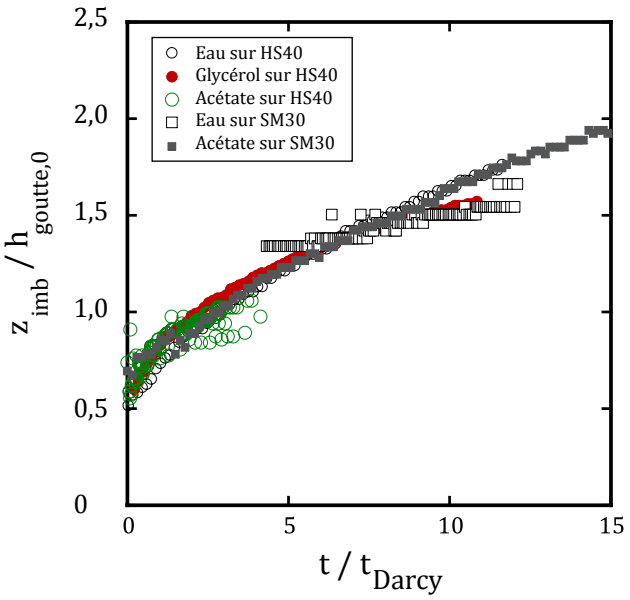


FIGURE 5.16 – Imprégnation de gouttes de différentes viscosités (eau, glycérol et acétate d'éthyle) sur différents milieux poreux (HS40 et SM30). Zone imprégnée à l'intérieur du poreux : $z_{imb}/h_{goutte,0} = f(t/t_{Darcy})$. z_{imb} : profondeur de pénétration verticale ; $h_{goutte,0}$: hauteur initiale de la goutte. t_{Darcy} est le temps caractéristique de pénétration de la goutte dans le poreux : $t_{Darcy} = \frac{\eta h^2_{goutte}(t^*)}{\kappa P_{cap}}$ où t^* est défini par : $r_{goutte}(t^*) = r_{goutte,max}$.

5.5.3 Estimation des perméabilités : loi de Darcy pour l'écoulement verticale et radial à l'intérieur du poreux

A partir de la dynamique d'évolution du front radial et vertical du liquide, nous pouvons mesurer directement la perméabilité. Nous allons vérifier les mesures de perméabilités déterminées par la loi de Washburn et montrer que les milieux poreux sont homogènes. Les mesures d'imagerie de neutrons du chapitre précédent ont permis de déterminer des perméabilités, nous les comparerons aux perméabilités déterminées dans ce paragraphe.

La figure 5.17 montre l'évolution temporelle de la profondeur de la zone imprégnée $z_{imb}(t)$ et son étalement radial $r_{imb}(t)$.
La courbe pour l'imprégnation verticale (selon z), montre un premier régime inertiel $z \propto t$ (figure 5.17 zone 1), puis apparait le régime de Washburn où $z \propto \sqrt{t}$ (figure 5.17 zone 2). Les ajustements sont déterminés avec la loi de Washburn :

$$z_{imb} = \sqrt{\frac{\gamma_{liq} cos(\theta) R_W}{2\eta_{liq}}}\sqrt{t} = \sqrt{\frac{\gamma_{liq} cos(\theta) r_{eff}}{2\eta_{liq} Tort^2}}\sqrt{t} \tag{5.24}$$

avec γ_{liq}, la tension superficielle liquide/air ; η_{liq}, la viscosité dynamique du liquide ; θ, l'angle de contact entre le liquide et la surface des pores, et $Tort$, la tortuosité du milieu poreux.

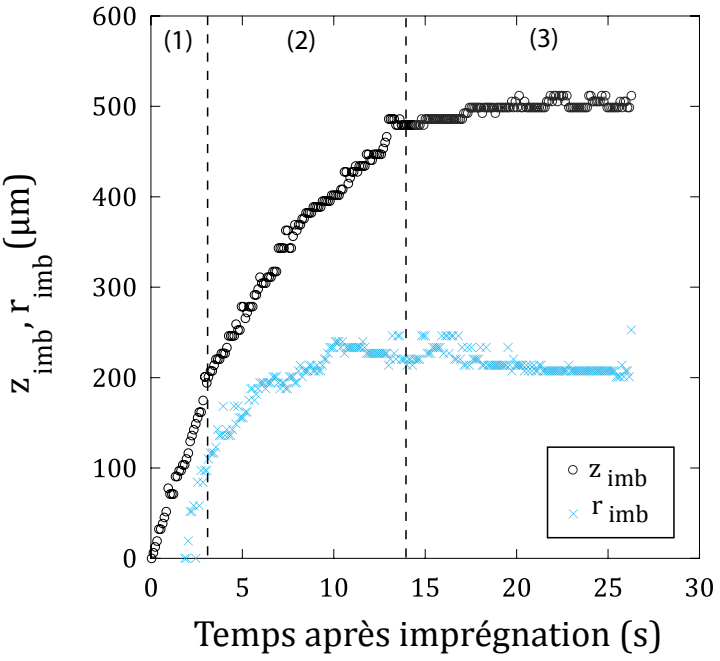


FIGURE 5.17 – Evolution temporelle du rayon normalisé de la goutte pour le système HS-40. La courbe correspondant à $z_{imb}(t)$ montre un régime inertiel $z \propto t$ (zone (1)) et le régime de Washburn (zone (2)). Pour $r_{imb}(t)$, le régime de Washburn est également observé.

La Table 5.6 regroupe les résultats de rayons effectifs, et les perméabilités calculées par la loi de Bear : $\kappa = \frac{1}{24Tort}\frac{\phi_{pore,eff}}{r_{eff}^2}$ où la tortuosité est prise égale à $Tort = 1/\sqrt{\phi_{pore,eff}}$.

Nous trouvons que ${\kappa_{Bear}}^{vertical} < {\kappa_{Bear}}^{radial}$. Or les résultats d'imagerie correspondent à des valeurs moyennées sur l'épaisseur, et correspondent à ${\kappa_{Bear}}^{radial}$ car les échantillons étaient imprégnés par la tranche (voir figure 5.18). Ceci suggère que les matériaux sont homogènes en z et en r. La valeur de ${\kappa_{Bear}}^{radial}$ est plus importante à cause de la présence de la goutte au départ.

La différence entre ${\kappa_{Bear}}^{vertical}$ et ${\kappa_{Bear}}^{radial}$ peut suggérer que la taille des pores est plus importante radialement que verticalement [118]. Il n'y a, a priori, pas d'influence sur les profils mais ceci pourrait être la signature de la formation d'une peau en surface : l'empilement des particules est un peu plus compact dans la direction verticale que radiale probablement à cause de la direction de l'évaporation.

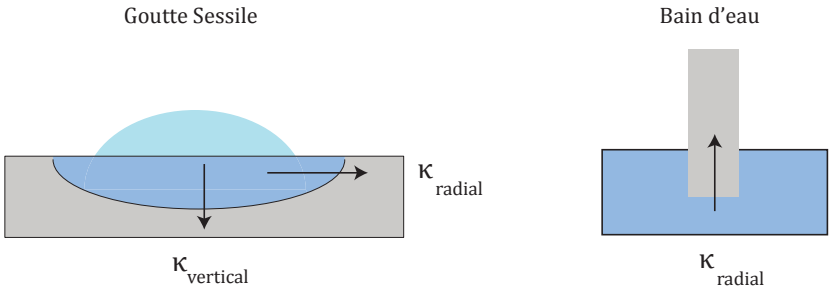


FIGURE 5.18 – Perméabilités pour les expériences de gouttes sessiles et d'imagerie de neutrons.

Imagerie					
Gel poreux	a (nm)	Porosité	r_{eff} (nm)	κ_{KC} (m^2)	κ_{Bear} (m^2)
Ludox SM-30	$4,76$	$0,33$	$1,6$	$2,0.10^{-20}$	$2,0.10^{-20}$
Ludox HS-40	$7,86$	$0,31$	$2,4$	$3,7.10^{-20}$	$4,6.10^{-20}$
Gouttes sessiles					
	Dynamique verticale		Dynamique radiale		
Gel poreux	${r_{eff}}^{vertical}$ (nm)	${\kappa_{Bear}}^{vertical}$ (m^2)	${r_{eff}}^{radial}$ (nm)	${\kappa_{Bear}}^{radial}$ (m^2)	
Ludox SM-30	$1,66$	$2,7.10^{-20}$	$3,0$	$8,0.10^{-20}$	
Ludox HS-40	$1,80$	$2,9.10^{-20}$	$4,0$	$1,5.10^{-19}$	

TABLE 5.6 – Comparaison du rayon effectif moyen de pores déterminé par la loi de Washburn pour la dynamique d'imprégnation verticale et radiale d'une goutte d'eau à l'intérieur du poreux ; et des résultats par imagerie de neutrons (géométrie où le poreux est en contact avec un bain d'eau).

5.6 Propriétés mécaniques et structurales avant et après imprégnation

Nous venons d'étudier la dynamique d'imprégnation de gouttes sessiles de différents solvants sur les milieux poreux modèles. A présent, la question que nous nous posons est la suivante : Quels sont les impacts de l'imprégnation d'une goutte sur les propriétés mécaniques et structurales de la couche ?

5.6.1 Propriétés mécaniques par micro-indentation

Les propriétés mécaniques avant et après imprégnation d'une goutte sessile dans un gel colloïdal sont mesurées par micro-indentation. Nous déterminerons localement le module d'Young et le module visqueux d'un gel colloïdal. Par la suite, ces mesures d'indentation seront corrélées à la structure du matériau par réflectivité de neutrons que nous présenterons dans le paragraphe 5.6.2.

5.6.1.1 Matériel et protocole expérimental

Nous utilisons à nouveau 2 solvants (eau et acétate d'éthyle), ils diffèrent par leur viscosité, leur volatilité, leur mouillage par rapport aux gels colloïdaux et le volume déposé. Ces paramètres vont influencer la dynamique d'imprégnation et de rétention. Nous supposons que tous les pores sont remplis du fait de l'hydrophilie des particules de silice.

Les mesures sont effectuées à une hygrométrie relative comprise entre 40% et 60% et à température ambiante.

Concernant l'indenteur, nous utilisons une pointe sphérique (Rockwell, rayon de l'indenteur $R_{indent} = 200$ μm) et nous appliquons une force maximale de 100 mN et de 200 mN. Ces forces sont choisies de sorte à ne pas faire fissurer le système, et à être suffisamment grandes par rapport à la résolution de 20 mN du microindenteur Micro-Hardness Tester CSM Instrument (Anton Paar). Pour s'assurer que nous sondons bien la zone imprégnée par le solvant, nous choisissons une profondeur de pénétration maximale égale à 3 μm : ceci correspond à moins de 10% de la profondeur de pénétration du solvant dans le milieu poreux ($\sim$ 500 μm). La vitesse de charge et de décharge est de 500 mN/min. Les mesures sont réalisées préférentiellement au centre de la zone imprégnée. Il est également nécessaire de nettoyer l'indenteur avec un papier optique ; notamment lorsqu'il reste un film liquide en surface.

Dans la suite, nous comparons deux estimations complémentaires :

— d'une part, les résultats des expériences de charge seront ajustés par la loi de Hertz qui traduit une élasticité instantanée ; nous montrerons la reproductibilité des résultats pour les mêmes conditions (type et âge du gel colloïdal, type et volume de solvant déposé, paramètres du micro-indenteur),

— d'autre part, les résultats de fluage seront ajustés avec le modèle de Zener qui prend en compte un amortissement visqueux en plus d'une élasticité instantanée du matériau. Ce modèle traduit un comportement visco-élastique.

5.6.1.2 Résultats et discussions

Ce paragraphe présente les résultats d'imprégnation de gouttes d'eau et d'acétate d'éthyle sur les gels colloïdaux issus du séchage du Ludox HS-40 ($a \sim 8\ nm$).

Charge et élasticité instantanée

Le principe des expériences de charge/décharge a été présenté dans le chapitre sur les ouvertures de craquelures (chapitre 3).

L'évolution de la force appliquée F en fonction de la profondeur de pénétration P_d permet de déterminer un module élastique E, pour la charge, donnée par la loi de Hertz traduisant un comportement élastique du matériau :

$$F = \frac{4\sqrt{R_{indent}}}{3} \frac{E}{1-\nu^2} {P_d}^{\frac{3}{2}} \tag{5.25}$$

où R_{indent} est le rayon de l'indenteur sphérique ($R_{indent} = 200\ \mu$m), ν le coefficient de Poisson ($\nu = 0,2$ [65]) et E est le module d'Young du matériau.

La figure 5.19 montre la bonne reproductibilité des résultats obtenus en microindentation : chaque courbe de charge/décharge correspond à une région d'un même gel pour différentes forces appliquées.

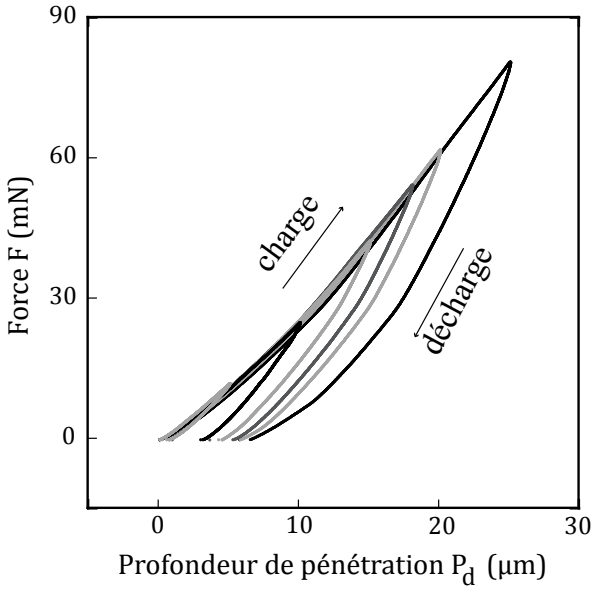
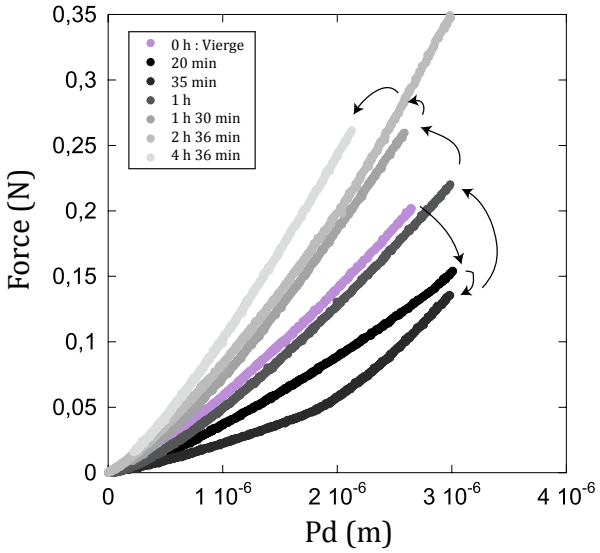


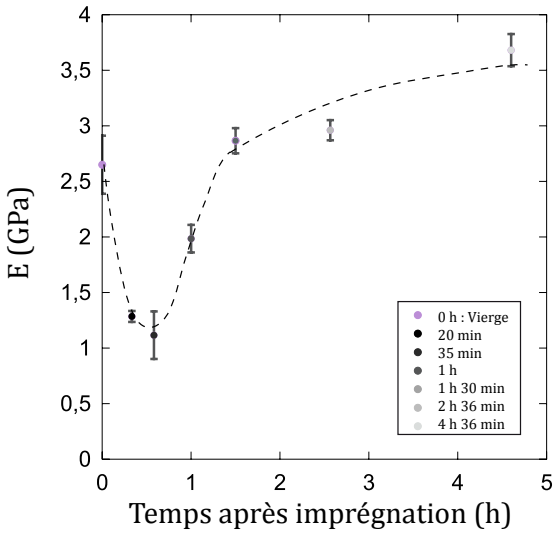
FIGURE 5.19 – Mesures d'indentation obtenues dans différentes régions d'un même gel, à différentes forces maximales (indenteur sphérique type Rockwell). Ces mesures mettent en évidence la bonne reproductibilité des résultats obtenus en indentation.

La figure 5.20(a) est composée des courbes de charge (force maximale comprise entre 100 mN et 350 mN selon les courbes) avant et après imprégnation d'un gel de Ludox HS-40 par 3 μL d'eau. Chaque courbe correspond à un endroit différent du même échantillon, pour différents temps après imprégnation

de la goutte. Plus la pente de la courbe est grande, plus le module élastique l'est. Nous voyons qu'entre le dépôt et 35 min, les courbes ont une pente décroissante, ceci signifie que l'imprégnation de l'eau sur le gel de Ludox HS-40 entraîne une décroissance de la valeur du module élastique, et donc un ramollissement. Au bout d'1h, le système retrouve son module élastique de départ.



(a)



(b)

FIGURE 5.20 – Evolution des courbes de charges avant et après imprégnation d'un gel poreux sec (particules de rayon $a \sim 8\ nm$) par une goutte d'eau de 3 μL. (a) Force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration. (b) Modules élastiques déduits des ajustements par la loi de contact de Hertz, en fonction du temps après imprégnation ; la ligne en pointillés sert uniquement de guide visuel.

En ajustant ces courbes de charge avec le modèle de Hertz, nous obtenons des valeurs du module élastique que nous traçons en fonction du temps après imprégnation de la goutte sur la figure 5.20(b). La tendance décrite qualitativement précédemment est bien visible. Cette réversibilité peut être due à la diffusion du solvant à l'intérieur du poreux, puis à son évaporation. Une modification du module élastique est à relier avec des changements d'interactions entre particules ou de leur organisation structurale. La reproductibilité des mesures est montrée sur la figure 5.21 où les 2 échantillons ont été consolidés dans les mêmes conditions expérimentales.

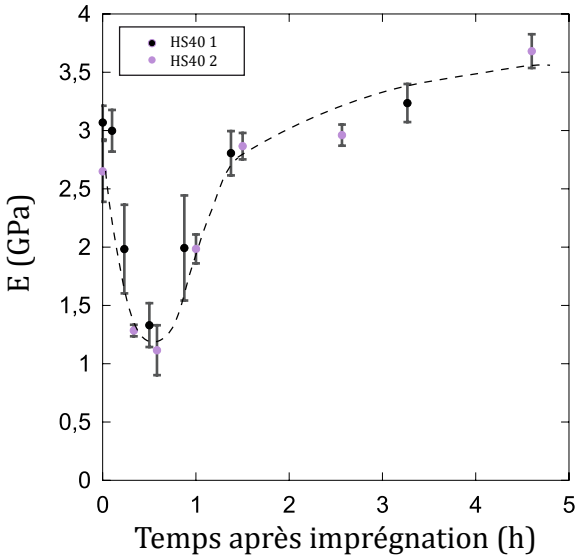


FIGURE 5.21 – Evolution du module élastique avant et après imprégnation de 2 gels poreux secs consolidés dans les mêmes conditions (particules de rayon $a \sim 8\ nm$) par une goutte d'eau de 3 μL. La ligne en pointillés sert uniquement de guide visuel.

Fluage et visco-élasticité : imprégnation d'eau et d'acétate d'éthyle dans un gel de Ludox HS-40

L'idée de sonder les propriétés visco-élastiques du poreux provient du fait que lors des expériences de charge (donc de compression), il y a un effet élastique mais aussi un effet visqueux dû à l'écoulement du fluide à travers les pores (en négligeant que le squelette du poreux ait un comportement viscoélastique).

Ainsi, pour décrire les propriétés visco-élastiques de nos systèmes, nous utilisons le modèle de Zener, présenté dans le chapitre 1. Le modèle de Zener est plus précis que le modèle de Kelvin-Voigt car il possède un paramètre d'ajustement de plus qui permet d'avoir un module élastique instantané E_1. Ce module élastique instantané E_1 est couplé en série avec un ensemble ressort de module élastique E_2 en parallèle avec un amortisseur de viscosité solide η_{solide}. En pratique, nous réalisons des expériences de fluage. Ceci consiste à maintenir une force constante F_m pendant une durée fixe $t_1 - t_0$ (figure 5.22) et de mesurer la profondeur de pénétration de

l'indenteur au cours du temps. Les grandeurs physiques que nous pouvons déterminer sont les modules élastiques E_1 et E_2, et un module visqueux η_{solide}.

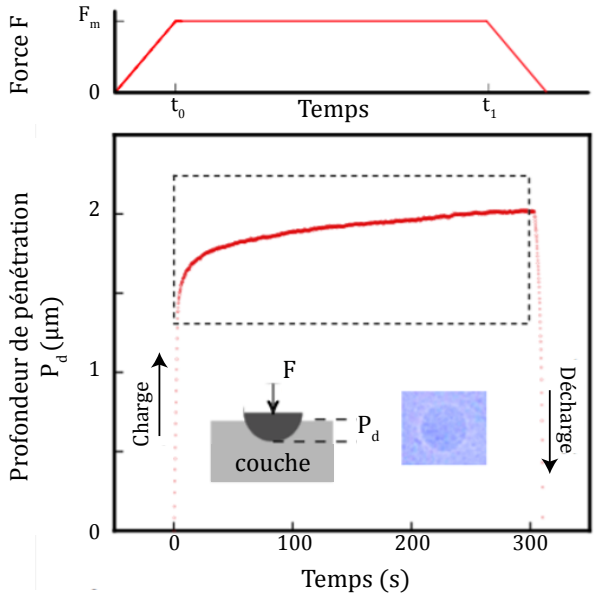


FIGURE 5.22 – Principe d'une expérience de fluage : la force appliquée F est constante entre les instants t_0 et t_1, et la profondeur de pénétration P_d est mesurée. En insert : image vue de dessus de l'empreinte laissée par l'indenteur sphérique dans la couche après la décharge.

La profondeur de pénétration P_d de l'indenteur est reliée à la force appliquée F par :

$$P_d^{\frac{3}{2}}(t) = \frac{3F}{4\sqrt{R_{indent}}}[\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}(1 - e^{-\frac{E_2 t}{\eta_{solide}}})] \tag{5.26}$$

Ce modèle fait donc intervenir 3 paramètres ajustables, E_1, E_2 et η_{solide}. Nous commençons par déterminer E_1, en considérant que pour $t = 0s$, l'équation (5.26) devient :

$$P_d^{\frac{3}{2}}(t = 0s) = \frac{3F}{4\sqrt{R_{indent}}}\frac{1}{E_1} \tag{5.27}$$

Nous avons suivi l'évolution des courbes de fluage avant et après imprégnation d'une goutte de solvant de 3 μL dans un gel poreux de Ludox HS-40 sur la figure 5.23.

Ainsi, en ajustant la première partie de la courbe $P_d = f(t)$ (voir figure 5.23, zone (1)), nous pouvons obtenir E_1. Pour obtenir ensuite E_2 et η_{solide}, nous ajustons la seconde partie de la courbe de fluage (zone (2)), en prenant comme valeur de P_d à l'origine, P_{d0} (voir figure 5.23).

Il est alors possible de déterminer le module élastique instantané, E_1. Le second module élastique E_2 et la viscosité solide η_{solide} sont des paramètres de fit.

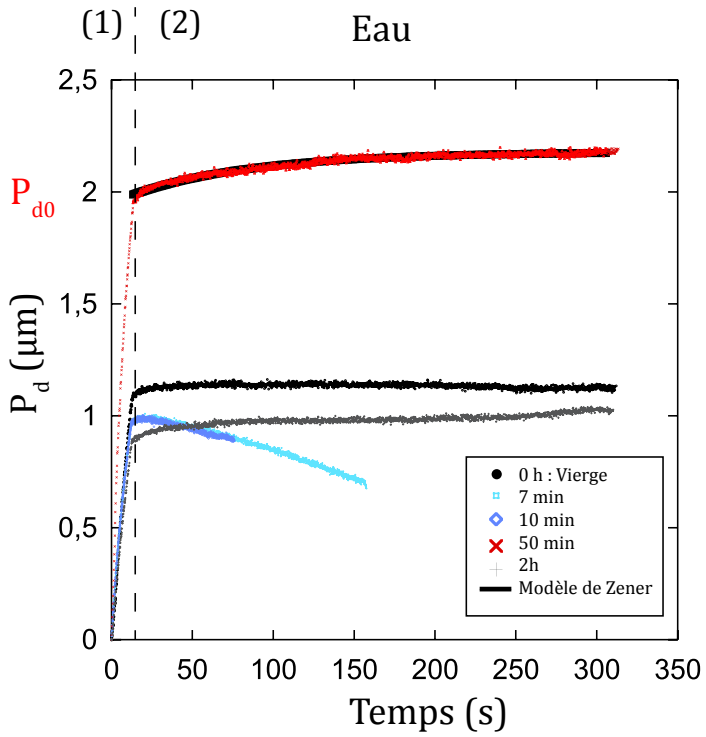


FIGURE 5.23 – Expériences de fluage sur un poreux constitué de particules de silice de rayon $a \sim 8\ nm$, avant et après imprégnation d'une goutte d'eau de 3 μL. Ligne noire : ajustement avec le modèle de Zener pour la courbe de 50 min après imprégnation de l'eau. La ligne verticale en pointillés sépare la zone (1) permettant de déterminer le module d'élasticité instantanée E_1 de la zone (2) qui donne E_2 et η_{solide}.

Dans nos expériences de fluage, la force appliquée est de 100 mN, pendant une durée de 300 s. Le cas de l'eau est présenté sur la figure 5.23, et celui de l'acétate d'éthyle, sur la figure 5.24. Chaque courbe correspond à un endroit différent dans l'échantillon et à un moment différent.

Tout d'abord, regardons le cas de l'eau (figure 5.23). Avant imprégnation, lorsque la force appliquée est constante (entre 10 s et 300 s), nous remarquons que la profondeur de pénétration reste à peu près constante au cours du temps. 10 min après imprégnation de la goutte, nous obtenons une profondeur de pénétration qui diminue avec le temps, ce qui n'est évidemment pas physique. Ces mesures incohérentes signifient certainement que le matériau, étant imprégné, la présence d'eau et de ponts capillaires faussent la mesure et empêchent d'obtenir des résultats corrects. Enfin, à partir de 50 min après imprégnation, nous retrouvons un comportement normal et viscoélastique.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec l'acétate. Les mesures sont présentées sur la figure 5.24. La vitesse d'évaporation étant beaucoup plus rapide que celle de l'eau, il est possible de mesurer un module élastique et visqueux dès 6 min après imprégnation. Après 1h et 2h, le comportement est similaire au comportement avant imprégnation, et le matériau a une composante visqueuse très faible.

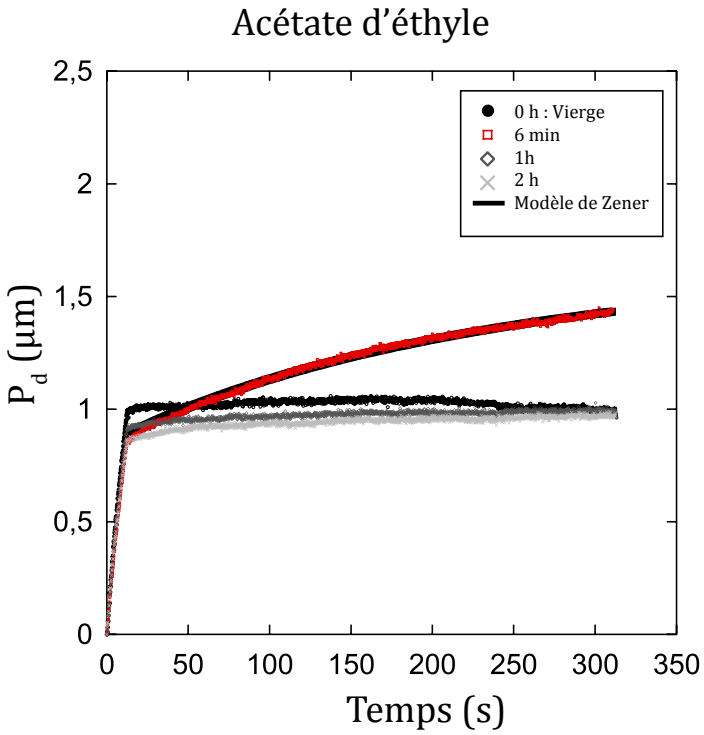


FIGURE 5.24 – Expériences de fluage sur un poreux constitué de particules de silice de rayon $a \sim 8\ nm$, avant et après imprégnation d'une goutte d'acétate d'éthyle de 3 μL. Ligne noire : ajustement avec le modèle de Zener pour la courbe de 6 min après imprégnation de l'acétate d'éthyle.

Cette différence de temps de réponse visco-élastique peut s'expliquer si nous comparons le temps d'évaporation $\tau_{évap}$ du solvant depuis la zone imprégnée et le temps visco-élastique $\tau_{viscoélastique}$. Le temps d'évaporation correspond au rapport d'une longueur caractéristique de la zone imprégnée et la vitesse d'évaporation : $\tau_{évap} = \frac{l_{zoneimb}}{\phi V_E}$ avec V_E, la vitesse d'évaporation et ϕ, la porosité. Le temps viscoélastique $\tau_{viscoélastique} = \eta_{solide}/E_2$, compare la viscosité et l'élasticité.

Les résultats pour des gouttes de 3 μL d'eau et d'acétate d'éthyle sont rassemblés dans la Table 5.7.

Le temps de réponse visco-élastique est inférieur au temps d'évaporation du solvant. La comparaison précédente permet de s'assurer qu'il y a toujours du solvant dans la zone sondée pendant la mesure de fluage (vu que la zone imprégnée par la goutte semble retrouver son indice optique au bout d'une dizaine de secondes pour l'acétate, et au bout d'une vingtaine minutes pour l'eau).

Ces mesures de fluage nous ont permis de déterminer les propriétés mécaniques de nos milieux poreux, traités comme des matériaux visco-élastiques. Il s'avère qu'avant imprégnation, ils présentent une très faible composante visqueuse. Cette dernière augmente après imprégnation, puis le matériau redevient majoritairement élastique.

Solvant	E_1 (Pa)	E_2 (Pa)	η_{solide} $(Pa.s)$	V_E $(m.s^{-1})$	$\tau_{viscoélastique}$ (s)	$\tau_{évap}$ (s)
Eau	$1,96.10^9$	$1,09.10^{10}$	$8,42.10^{11}$	5.10^{-8}	$7,72.10^1$	$6,64.10^4$
Acétate d'éthyle	$6,91.10^9$	$3,95.10^9$	$1,02.10^{13}$	$14 * 5.10^{-8}$	$2,58.10^3$	$4,76.10^3$

TABLE 5.7 – Comparaison entre temps caractéristique d'évaporation du solvant depuis la zone imprégnée et temps visco-élastique. Les modules élastiques et visqueux E_1, E_2 et η_{solide} sont obtenus lors de l'imprégnation par différents solvants. Ils sont déterminés à partir du modèle de Zener. V_E est la vitesse d'évaporation du solvant à l'air ambiant. La porosité est prise égale à $0,3$ et la taille caractéristique de la zone imprégnée à 1 mm.

A présent, il convient de regarder si ces modifications de propriétés élastiques sont reliées à des changements structuraux suite à l'imprégnation.

5.6.2 Propriétés structurales par réflectivité de neutrons

Nous avons également mesuré la réflectivité de gels colloïdaux formés à partir du Ludox HS-40 avant et après imprégnation. Nous avons pulvérisé la surface par des gouttelettes d'eau lourde (D_2O). L'intérêt de D_2O par rapport à H_2O est d'obtenir un meilleur contraste entre le milieu poreux sec et imprégné. La vaporisation permet d'éviter de bouger la position de l'échantillon. Un changement d'indice optique est notable lors de la pénétration des gouttelettes : ceci permet de s'assurer qu'elles ont effectivement pénétré et ne se sont pas simplement évaporées. Le montage expérimental est le même que celui décrit dans le chapitre 2 avec un angle d'incidence égal à 0,9°. L'acquisition se fait sur 1h pour obtenir suffisamment de statistiques.

Le graphe de la figure 5.25 montre les spectres de réflectivité avant et plusieurs heures après imprégnation d'eau lourde sur un gel poreux de Ludox HS-40 ($a \sim 8\ nm$). Pour $Q \leq Q_c \approx 0,01$ Å^{-1}, la réflectivité est totale $R = 1$. Le pic autour de $Q_{pic} \approx 0,045$ Å^{-1}, est plus intense que celui de $Q_c \approx 0,01$ Å^{-1}, il ne s'agit donc pas d'un signal de réflectivité mais de diffusion près de la surface. Une distance caractéristique préférentielle entre particules est déduite $L_p = 2\pi/Q_{pic}$, et nous n'observons pas de changement dans la structure avant et après imprégnation : les courbes avant et après imprégnation se superposent.

Pour aller plus loin, il aurait été intéressant de mesurer la structure en volume, avant et après imprégnation de solvant, avec les techniques de diffusion de neutrons ou de rayons X aux petits angles. Si le poreux est totalement saturé en solvant, il serait possible de déterminer si l'eau pénétrée réorganise les particules de silice ou s'il y a dissolution.

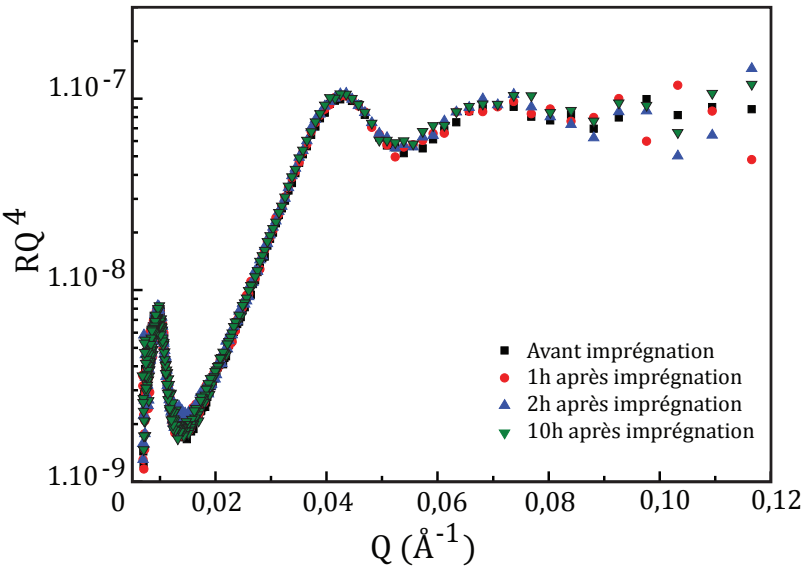


FIGURE 5.25 – Spectre de réflectivité $RQ^4 = f(Q)$ avant et plusieurs heures après imprégnation d'eau lourde dans un gel colloïdal de Ludox HS-40 ($a \sim 8\ nm$).

5.7 Cohésion et dissolution

Afin de comprendre l'impact de la pénétration d'un solvant dans la structure poreuse, nous allons estimer l'énergie de cohésion du milieu poreux et considérer le fait qu'une dissolution du matériau poreux par le solvant est possible.

5.7.1 Cohésion de la structure

Concernant la cohésion, les dispersions ont été utilisées sans lavage. En conséquence des silicates sont présents. Il n'est ainsi pas prouvé que seule l'attraction de van der Waals, permette de déterminer la cohésion du système. Un moyen d'estimer l'énergie de cohésion de nos gels connaissant le module élastique de la structure poreuse est de considérer l'expression suivante, valable pour une assemblée de particules formant une structure poreuse ([17], page 128) :

$$E_p = 7,63\phi^4\left(\frac{E_0^2\gamma_p}{a}\right)^{1/3} \tag{5.28}$$

où E_0 est le module élastique du matériau constituant les particules (i.e. la silice), ϕ la fraction volumique du réseau de particules et γ_p une énergie de surface traduisant la cohésion du matériau particulaire. En prenant pour le module élastique de la silice $E_0 = 70\ GPa$, l'énergie de surface d'une structure constituée de particules de Ludox SM30 de rayon $a = 7\ nm$, de fraction volumique $\phi = 60\%$ est estimée à : $\gamma_p = 65 \pm 8\ mN/m$, valeur proche de la tension superficielle de l'eau.

Les mesures par indentation ont été réalisée 24h après la formation du réseau de craquelures et sont rassemblées dans la Table 5.8.

Gel	$a\ (nm)$	$E_p\ (\times 10^9\ Pa)$	$\gamma_p\ (mN.m^{-1})$
SM-30	$\sim\ 5$	$3 \pm\ 0,8$	$\sim\ 65 \pm 8$
HS-40	$\sim\ 8$	$2,3 \pm\ 0,8$	$\sim\ 79 \pm 8$
Klebosol	$\sim\ 38$	$1,4 \pm\ 0,8$	$\sim\ 102 \pm 8$

TABLE 5.8 – Modules élastiques et énergies de cohésion pour 3 gels colloïdaux différents par la taille des particules les composant.

Ces estimations pour γ_p (ces mesures sont des ordres de grandeurs) suggèrent la présence de ponts capillaires conduisant à une attraction forte des particules entre elles.
Nous avons voulu tester cette hypothèse en chauffant un fragment à une température supérieure à 120°C. Les ponts capillaires sont alors susceptibles de disparaître. Les observations montrent tout d'abord un changement de couleur du fragment (vers un blanc pour le SM30 et brun pour le Klebosol). La cohésion du fragment persiste si ce n'est que la friabilité du fragment est plus importante. Les ponts capillaires ne sont pas seulement la cause de la cohésion du gel. Le fait de chauffer un gel de silice à de telles températures peut engendrer d'autre processus comme le frittage (ou *"sintering"*) qui consoliderait le gel.

5.7.2 Dissolution

Afin d'estimer s'il y a dissolution de nos milieux poreux, nous avons réalisé les expériences suivantes : pour chaque système, nous disposons de 3 fragments dont la masse a été initialement mesurée, m_0. Ils ont ensuite été immergés dans de l'eau de qualité Milliρ, pendant une durée déterminée (voir figure 5.26). Après un temps t, un fragment est retiré de l'eau puis séché dans une étuve à 80°C pendant 2 heures. La masse du fragment est ensuite mesurée et comparée à sa masse avant immersion dans l'eau (voir les 3 graphes du haut de la figure 5.26). La balance utilisée a une précision de $1.10^{-4}g$. Ces mesures sont réalisées sur 3 fragments, chacun ayant été immergé pendant une durée différente. La bissectrice en pointillés est un guide pour indiquer l'absence de variations de masse après immersion dans l'eau.

Les résultats sur la comparaison des masses avant et après immersion dans l'eau montre qu'une dissolution faible semble se produire pour le SM30 et le HS40 et que celle-ci n'est que très faible ou inexistante sur les particules de tailles importantes (Klebosol) par rapport aux particules de SM30 et de HS40, compte tenu des incertitudes sur les masses mesurées. Cette observation peut être quantifiée par la variation relative de masse en fonction du temps, tracée sur le graphe situé à droite de la photo (figure 5.26).

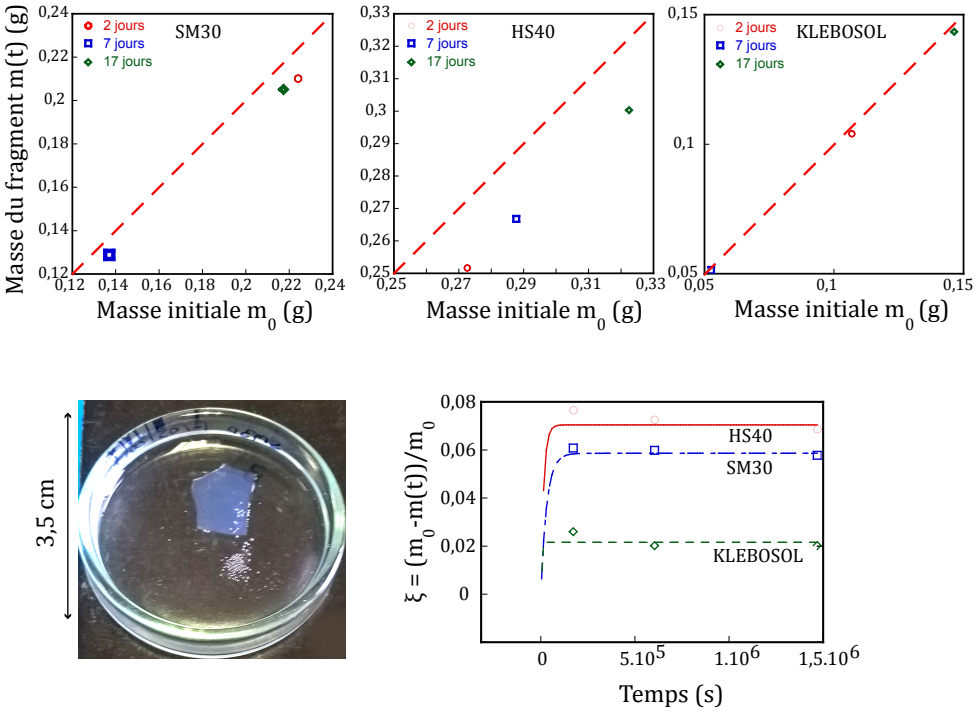


FIGURE 5.26 – Comparaison de la masse de fragments de gel de silice avant, m_0, et après, $m(t)$, immersion dans de l'eau pure en fonction du temps d'immersion. Photo montrant une boîte de Pétri remplie d'eau dans lequel un fragment a été immergé. Variation de la masse relative en fonction de la durée d'immersion (mesure après séchage à 80°C).

L'équation de Noyes-Whitney décrit la cinétique de dissolution à partir d'une quantité $\xi = \frac{m_0 - m(t)}{m_0}$ actant que si ξ est nul, la dissolution n'a pas lieu et que si ξ est égal à 1, le processus de dissolution est complet [181], [182]. La relaxation exponentielle vers l'équilibre se traduit par :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{(1-\xi)}{t_d} \tag{5.29}$$

où t_d est le temps caractéristique du processus.

Nous avons tracé $\xi = f(t)$ pour nos 3 systèmes et ajusté les résultats avec une loi du même type que l'équation (5.29). Nous en déduisons que le HS40 présente une dissolution plus importante que le SM30 ou le Klebosol, qui lui, semble inchangé. Nous n'avons pas suffisamment de mesures pour déduire des informations sur la cinétique de dissolution, cependant les mesures permettent de quantifier à l'équilibre l'aptitude d'un gel à se dissoudre ou non.

5.8 Conclusion du chapitre

Un point fort de cette partie est qu'elle constitue une première visualisation expérimentale de la dynamique d'imprégnation à l'intérieur d'un poreux, qui confirme les modèles développés par Alleborn et Raszillier (2004) [172], Ahmed et Sellier (2016) [175] et les expériences de Liu *et al.* (2016) [177], Tan *et al.* (2017) [176] qui ne visualisent pas l'intérieur du milieu poreux.

La dynamique d'imprégnation d'une goutte dans un milieu poreux peut être décrite en plusieurs étapes. Tout d'abord, la goutte s'étale jusqu'à atteindre un rayon maximal, puis elle se rétracte à cause de l'imprégnation. L'angle de contact qu'elle fait avec la surface du poreux diminue au cours du temps. Les profils des gouttes et de la zone imprégnée peuvent être décrits par des lois de l'hydrodynamique : l'équation de lubrification décrit la goutte à l'extérieur alors que la propagation du front liquide à l'intérieur du poreux est décrite par la loi de Darcy. En adimensionnant le rayon de la goutte, la profondeur verticale de la zone imprégnée par des grandeurs caractéristiques, et le temps par le temps caractéristique de Darcy, nous trouvons un comportement universel d'imprégnation quel que soit le solvant, ou le type de poreux.

A partir des écoulements macroscopiques, nous pouvons avoir accès à la microstructure. La perméabilité verticale est inférieure à la perméabilité radiale donc nous avons une compression des particules plus importante dans la direction verticale (direction du flux d'eau qui s'évapore lors du séchage) que radiale. Ces résultats sont cohérents avec des expériences qui avaient mis en évidence une anisotropie de la structure due au séchage (pages 167-168 de la référence [118]).

Il semble qu'il y ait peu d'impacts dus à la pénétration sur les propriétés mécaniques et structurales concernant les systèmes modèles utilisés. Nous n'avons pas observé d'instabilités mécaniques (rides, craquelures, gonflements, exsudation) induits par la redéposition d'eau. Des cycles d'imprégnation successifs n'ont rien donné de plus. Toutefois, les restaurateurs reportent des modifications de la structure et des conséquences telles que des gonflements ou l'apparition de craquelures, après pénétration d'un solvant. Il faudrait pouvoir observer les mêmes phénomènes et se rapprocher davantage des systèmes réels.

Conclusion générale

L'ensemble de ce travail de thèse s'articule autour du séchage d'une couche colloïdale et de son comportement face à différentes contraintes. Cette étude modèle a été dictée par certains processus physiques affectant les couches picturales au cours de leurs vies. La similarité des figures de craquelures issues du séchage de ces systèmes avec les peintures nous ont amenés à les étudier comme systèmes modèles aux peintures. En effet, les craquelures rendent compte des propriétés mécaniques macroscopiques, cela suggère que ces dispersions et les peintures ont des propriétés mécaniques similaires. Pour cela, les systèmes colloïdaux ont été étudiés à deux échelles distinctes de manière à sonder la structure à l'échelle de la nanoparticule, et à révéler certaines propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique.

Il se dégage alors 3 grandes lignes directrices :

1. Le séchage et l'organisation des particules à la surface d'évaporation (échelle nanoscopique).
2. Les craquelures et leurs ouvertures (échelle macroscopique).
3. Le comportement de la couche lors de l'imprégnation de solvant.

Organisation structurale des dispersions colloïdales au cours du séchage

Afin d'étudier le séchage, nous nous sommes placés dans la géométrie d'une couche plane d'une dispersion aqueuse de particules colloïdales, déposée sur un substrat. Les conditions de séchage sont telles que l'advection vers la surface d'évaporation domine la diffusion brownienne : une couche interfaciale ayant une fraction volumique plus importante qu'en volume est attendue. Nous avons ainsi utilisé la réflectivité de neutrons qui est une technique de surface permettant de suivre la construction de cette couche. Nos mesures montrent que le gradient de concentration des particules, qui évolue en continue au cours du séchage, et la différence d'indice avec le volume ne sont pas suffisants pour déterminer l'épaisseur de la couche interfaciale. Cependant, un signal de diffusion des particules proches de l'interface dispersion/air s'ajoute à la réflectivité. Ce signal de diffusion est riche en informations structurales et renseigne sur une distance caractéristique préférentielle entre particules et le degré de structuration, en fonction de la fraction volumique en particules de silice, in situ, pendant le séchage. Nos mesures de réflectivité mettent en avant une transition sol-gel où l'intensité du pic de diffusion augmente, signe que le système est de mieux en mieux structuré, et également signe d'un précurseur

de peau. Autour de cette région, nous avons mis en évidence la réversibilité de la structuration de la peau lorsque l'évaporation était freinée : plus le système est avancé dans le séchage (fraction volumique importante), moins les particules sont mobiles. Au-delà de cette transition, un début d'agrégation des particules est observé. Puisque ces expériences de réflectivité s'arrêtent avant le début de formation des craquelures, des mesures complémentaires en diffusion de neutron aux petits angles ont été effectuées. Elles permettent de sonder la structure en volume jusqu'à la fin du séchage et confirment l'agrégation de particules. Nous n'avons pas observé de grandes différences entre la structure en surface et en volume.

Craquelures

Une fois le matériau consolidé, il est le siège de contraintes mécaniques importantes. Celles-ci sont dissipées lors de la formation des craquelures.

La motivation d'étudier les morphologies de craquelures dans les systèmes modèles est d'obtenir des relations entre forme d'un réseau de craquelures et propriétés mécaniques des couches qui cumulent des propriétés élastiques et plastiques. En particulier, je me suis intéressée à l'ouverture des craquelures. Cette ouverture des craquelures de séchage est due à une rétraction de la matière. Celle-ci est limitée par la résistance mécanique de la couche. Nous avons proposé un modèle qui décrit bien les propriétés mécaniques des couches colloïdales et d'une couche picturale. Le paramètre d'ajustement du modèle est un paramètre de friction. Les valeurs de friction trouvées par ajustement des expériences sont cohérentes avec l'hypothèse qu'elle est principalement due aux ponts capillaires à l'interface couche/substrat.

A la question, **"Que révèle l'étude des craquelures prématurées dites craquelures de séchage sur les propriétés mécaniques des peintures et des dispersions colloïdales ?"**, nous pouvons répondre que les mesures sur les couches colloïdales et la couche picturale s'accordent avec le modèle proposé, suggérant que les couches ont un comportement élastique lors de la dynamique d'ouverture des craquelures. Ce modèle peut permettre de déterminer un module élastique ou une contrainte seuil d'une couche picturale.

Imprégnation de milieux poreux : vers la restauration des peintures d'art

Le dernier volet de ce travail présente l'imprégnation de milieux poreux issus du séchage des dispersions, après apparition du réseau final de craquelures. Deux géométries sont utilisées :

— la première met en contact les milieux poreux avec un bain liquide (réservoir infini),
— la deuxième géométrie consiste en une goutte sessile qui s'imprègne dans ces milieux.

La première géométrie permet de caractériser les milieux poreux par imagerie de neutrons : des images contrastées sont obtenues car la transmission est atténuée par l'hydrogène de l'eau.

Les porosités totales (totalité des pores) déterminées par imagerie sont complémentaires aux fractions volumiques en particules déterminées par diffusion de neutrons, ceci témoigne de la pertinence de cette technique pour détecter la présence d'eau. De plus, nous remarquons que plus les particules sont petites, plus le matériau est poreux et contient de l'eau résiduelle. Ceci confirme les résultats de diffusion de neutrons aux petits angles montrant un état "figé" (ou *freezing packing*) pour les plus petites particules. Concernant la quantité de pores participant à la dynamique d'imprégnation, elle reste similaire quelle que soit la taille des particules. En reliant le rayon effectif de pores déduit de la dynamique d'imprégnation (loi de Washburn) au rayon des particules, il en découle que le poreux formé de la plus grande taille de particules est mieux structuré que ceux issus du séchage des dispersions de plus petites tailles, qui eux, s'apparentent à un arrangement compact aléatoire. Ce résultat corrobore ceux obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles. Nous déduisons ensuite la perméabilité de ces milieux poreux.

La seconde géométrie est celle de la goutte sessile et se rapproche de ce qui se fait lors des opérations de nettoyage de tableaux. Nous avons mis en place un montage expérimental capable de visualiser l'évolution du front liquide à l'intérieur du milieu poreux. Les porosités déterminées par imagerie de neutrons permettent de vérifier la conservation du volume. De plus, l'évaporation de la goutte est négligeable devant son étalement au-dessus du poreux, et devant son absorption par le milieu poreux. Les profils de la goutte et de la zone imprégnée obéissent aux équations de lubrification et à la loi de Darcy respectivement. Un temps caractéristique d'absorption (issu de la loi de Darcy) et des grandeurs caractéristiques de la goutte et de la zone imprégnée permettent de tracer des grandeurs adimensionnées. Nous avons montré qu'il se dégageait un comportement universel quel que soit le volume de la goutte déposée et la nature du solvant.

Les propriétés structurales et mécaniques avant et après imprégnation ont également été sondées. Concernant la structure dans la région de l'interface poreux/air, nous n'observons pas de changements structuraux après imprégnation de l'eau, par réflectivité de neutrons. Quant aux propriétés élastiques, nos mesures d'indentation montrent que la zone imprégnée devient moins dur lorsque la goutte a imprégné le milieu et qu'elle reste présente. Puis, lorsque la goutte s'évapore du milieu, le matériau recouvre son module élastique initial. Par ailleurs, les propriétés viscoélastiques ont été déterminées par fluage. Nous n'avons pas observé de changements notables des propriétés mécaniques ni de la structure ni aucune instabilités mécaniques telles que des plis, des craquelures, des gonflements ou de la délamination dus à l'imprégnation, contrairement à ce qui est observé dans les peintures. La composition complexe d'une peinture et la physico-chimie des systèmes est donc à prendre en compte, si l'on veut rendre compte et expliquer les dégradations observées après une restauration, liées à l'imprégnation d'un solvant.

PERSPECTIVES

Ce travail de thèse est basé essentiellement sur la mécanique des gels et les écoulements dans les milieux poreux d'un point de vue macroscopique et microscopique, afin de déterminer la structure des systèmes.

Concernant la structure des dispersions pendant séchage, il serait intéressant de continuer à essayer de déterminer à quel moment apparaît la couche interfaciale et suivre l'évolution de son épaisseur. Nos études jusqu'ici montrent la transition sol-gel, elle correspond à une indication d'un précurseur de la peau. L'apparition de cette couche est importante puisqu'elle est en contact direct avec l'air et est le siège du développement de contraintes maximales pouvant conduire à un flambage ou à des craquelures. La compréhension des propriétés mécaniques in situ est alors capitale pour de nombreuses applications industrielles (dépôt de couches minces, fabrication de cristaux photoniques). Bien que nous ayons sondé les propriétés structurales in situ pendant le séchage de nos dispersions, les propriétés mécaniques, quant à elles, sont délicates à mesurer, notamment sans que la dispersion ne soit cisaillée. Des techniques de réflexion d'ondes acoustiques dans la dispersion pourraient être envisagées. Ces mesures pourraient donner l'épaisseur de la couche interfaciale ainsi que des modules élastiques et permettraient de répondre à la question : que se passe-t-il lors de la transition sol-gel pour les propriétés mécaniques ?

Dans le domaine de la conservation et de la restauration, peu d'études portent sur le vieillissement d'une couche picturale restaurée et nettoyée avec un solvant. Il serait donc intéressant de préparer des couches de peintures "modèles" dont on connaît et maîtrise parfaitement la composition, de les vieillir artificiellement en les soumettant à des cycles de variations en température, taux d'humidité, et en les exposant à un rayonnement UV. Puis, de les imprégner de solvants utilisés en restauration. Les mesures des propriétés mécaniques à différents stades du vieillissement pourraient permettre de prédire comment la matière picturale vieillit dans le temps, suite à une restauration.

Concernant l'application aux oeuvres d'art, les problèmes d'imprégnation concernent également un autre grand sujet qu'il serait intéressant d'étudier : il s'agit des chancis. Les chancis se manifestent par un blanchiment de la couche de vernis suite à l'apparition de micro-porosités dues à l'imprégnation d'eau pour des oeuvres ayant subi un dégât des eaux. Les chancis sont très impactant car ils peuvent "effacer" toute une partie d'un tableau qui devient alors tout blanc. Dans l'équipe, des travaux préliminaires ont démarré afin de relier la formation des chancis aux craquelures qui servent de "réservoirs" de liquide, et qui sont donc à l'origine de la propagation des chancis. Il s'agit donc de déterminer la diffusion d'eau à travers un réseau de craquelures.

Annexe A

Formalisme de diffusion de neutrons aux petits angles

Le formalisme est tiré des cours de Didier Lairez [183] et de Fabrice Cousin[184].

A. 1 Principe de la diffusion de neutrons aux petits angles

A. 1.1 Propriétés des neutrons

Le neutron est à la fois une particule et une onde (dualité onde-corpuscule) dont les propriétés sont regroupées dans la table A.1.

Neutron	**Corpuscule**		**Onde**
Charge	0		
Masse	$1,67.10^{-24}\ g$		
Rayon	$6.10^{-16}\ m$	Longueur d'onde	$\lambda = \frac{h}{mv}$
		Nombre d'onde	$k = \frac{2\pi}{\lambda}$
Moment	$\vec{p} = m\vec{v}$	Moment	$\vec{p} = \frac{\hbar\vec{k}}{2\pi} = \hbar\vec{k}$
Energie	$E = \frac{1}{2}mv^2$	Energie	$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$

TABLE A.1 – Dualité onde-corpuscule des neutrons.

Les neutrons interagissent avec le noyau des atomes contrairement aux rayons X qui interagissent avec le cortège électronique de ces derniers. Leur neutralité permet une grande pénétration dans la matière de l'ordre de $\sim$ cm et leur faible énergie ($\sim\ meV$) fait qu'ils constituent une méthode non destructive par rapport aux rayons X, plus énergétiques ($\sim\ keV$).

A. 1.2 Fonction d'onde associée à un neutron

A un neutron ayant une vitesse v et une énergie $E = mv^2/2$, est associée une fonction d'onde ayant la forme d'une onde plane :

$$\boldsymbol{\psi}(\vec{r},t) = \psi e^{i(\omega t - \vec{k}.\vec{r})} \tag{A.1}$$

où $\omega = E/\hbar$ est la pulsation et $\vec{k} = m\vec{v}/\hbar$, le vecteur d'onde. m est la masse du neutron et $\hbar = h/2\pi$, la constante de Planck réduite.

Cette fonction d'onde, aussi appelée "amplitude de probabilité" est une grandeur homogène à un nombre de neutrons par unité de volume. Et la densité de probabilité de détecter la particule à une position $\vec{r}$, à l'instant t est donnée par : $|\boldsymbol{\psi}(\vec{r},t)|^2 = \boldsymbol{\psi}(\vec{r},t).\boldsymbol{\psi}^*(\vec{r},t)$.

Le faisceau incident de neutrons étant monochromatique, il est la somme de fonctions d'onde monochromatiques, ayant pour équation de propagation l'équation (A.1) et d'amplitude ψ. Le nombre de neutrons par unité d'aire et de temps, appelé flux de neutrons et noté J_0 vaut :

$$J_0(\lambda) = v(\lambda) \times |\psi|^2 = \frac{\hbar k(\lambda)}{m} \times |\psi|^2 \tag{A.2}$$

C'est ce flux qui est mesuré par les détecteurs.

A. 1.3 Diffusion par un atome

Soit un neutron représenté par une onde plane incidente $\boldsymbol{\psi}_i$ de vecteur d'onde $\vec{k}_i$ et de pulsation ω_i. Lorsqu'il rencontre un atome, l'onde plane est réfléchie de façon diffuse dans toutes les directions. L'onde diffusée est sphérique et son amplitude $|\boldsymbol{\psi}_d|^2$ décroit inversement au carré de la distance d'observation r_{obs} : $|\boldsymbol{\psi}_d|^2 \sim \frac{1}{r_{obs}^2}$.

Cependant, très loin de l'atome diffuseur, l'onde diffusée $\boldsymbol{\psi}_d$ peut être considérée localement comme une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k}_d$ et de pulsation ω_d.

Si l'interaction entre l'onde incidente et l'atome se produit à l'instant t et en un lieu $\vec{r}$ de l'échantillon, la phase de l'onde incidente est $\omega_i t - \vec{k}_i\vec{r}$. La phase de l'onde diffusée prend en compte le déphasage dû au parcours de l'onde diffusée entre le lieu d'interaction et celui d'observation : $\omega_d(t_{obs} - t) - \vec{k}_d(\vec{r}_{obs} - \vec{r})$ où t_{obs} et $\vec{r}_{obs}$ sont l'instant et la position d'observation, respectivement.

L'équation de propagation de l'onde diffusée s'écrit alors ainsi :

$$\boldsymbol{\psi}_d(\vec{r},t) = b\frac{\psi_i}{r_{obs}} e^{i(\omega_d t_{obs} - \vec{k}_d.\vec{r}_{obs})} e^{i((\vec{k}_d - \vec{k}_i).\vec{r} - (\omega_d - \omega_i)t)} \tag{A.3}$$

L'amplitude de l'onde diffusée est reliée à la section efficace de diffusion σ d'un atome définie par :

$$\sigma = 4\pi b^2 \tag{A.4}$$

où b est la longueur de diffusion de l'atome. b a la dimension d'une longueur et caractérise la portée des interactions entre le rayonnement et l'atome.

Elle dépend de l'isotope. La fonction d'onde diffusée se réécrit en fonction des coordonnées de l'interaction rayonnement/atome :

$$\psi_d(\vec{r},t) = \psi_d(0,0)e^{i(\vec{q}.\vec{r}-\omega t)} \tag{A.5}$$

avec $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$, le vecteur de diffusion ou transfert de quantité de mouvement ; $\omega = \omega_d - \omega_i$, la pulsation ; et $\psi_d(0,0) = b\frac{\psi_i}{r_{obs}}e^{i(\omega_d t_{obs} - \vec{k}_d.\vec{r}_{obs})}$.

A. 1.4 Diffusion par N atomes

Lorsqu'un neutron incident interagit avec les N atomes d'un échantillon, il en résulte une onde diffusée totale qui est la superposition des N ondes sphériques diffusées par chaque noyau n :

$$\psi_d(\vec{q},t) = \frac{\psi_i}{r_{obs}}\sum_{n=1}^{N} b_n e^{i(\vec{q}.\vec{r_n}-\omega t)} \tag{A.6}$$

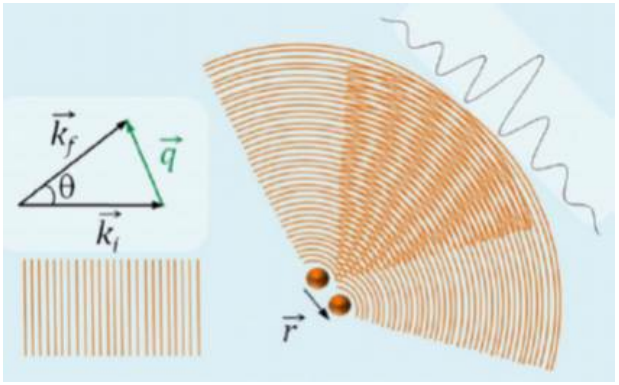


FIGURE A.1 – Cas de diffusion par 2 atomes. L'onde plane incidente a pour vecteur d'onde $\vec{k}_i$. En interagissant avec deux atomes séparés d'une distance r, deux ondes sphériques sont produites avec un vecteur d'onde $\vec{k}_f$ soit de manière constructive soit de manière destructive, selon leur déphasage. Le vecteur d'onde diffusé $\vec{q}$ est défini par $\vec{k}_f$ - $\vec{k}_i$ [184].

La diffusion est considérée comme élastique, i.e. il n'y a pas d'échange d'énergie après interaction car la diffusion inélastique est négligeable devant la diffusion élastique, d'où $||\vec{k}_i|| = ||\vec{k}_f||$.

La norme du vecteur de diffusion est :

$$q = ||\vec{q}||^2 = ||\vec{k}_f - \vec{k}_i||^2 = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\frac{\theta}{2}) \tag{A.7}$$

avec θ, l'angle formé par les vecteurs d'onde incidente et diffusée, qui est le même pour tous les atomes, lorsque la distance entre le détecteur et l'échantillon est beaucoup plus grande que la taille de l'échantillon (ce qui est toujours le cas en pratique).

Afin de décrire la probabilité de diffusion d'une molécule composée de N atomes, le paramètre pertinent est sa densité de longueur de diffusion exprimée en cm^{-2} et définie de la façon suivante :

$$\rho_N(\vec{r},t) = \frac{\sum_{n=1}^{N} b_n}{V_{molec}} \tag{A.8}$$

avec V_{molec} le volume spécifique de la molécule.

A. 2 Traitement de données

A. 2.1 Intensité du faisceau vide

L'intensité du faisceau vide (i.e. sans échantillon) est proportionnelle au flux incident de neutrons $J_0(\lambda)$, à l'aire du diaphragme A_{diaph} et à l'efficacité du détecteur $\epsilon_{det}(\lambda)$.

$$I_{FV} = J_0(\lambda) A_{diaph} \epsilon_{det}(\lambda) \tag{A.9}$$

Le flux incident $J_0(\lambda)$ est un nombre de neutrons n par unité d'aire et de temps, et s'exprime en $n.cm^{-2}.s^{-1}$. L'aire A_{diaph} s'exprime en cm^2 et l'efficacité du détecteur $\epsilon_{det}(\lambda)$ est le rapport du nombre de neutrons détectés (appelés "coups") et le nombre de neutrons émis. Ainsi, I_{FV} est un nombre de coups par unité de temps.

A. 2.2 Intensité diffusée

L'intensité diffusée par un échantillon dépend de l'intensité du faisceau vide, de l'angle solide que fait la surface s du détecteur, à la distance $D_{ech-det}$ de l'échantillon (angle solide $\Delta\Omega = s/D^2_{ech-det}$), de la section efficace de diffusion $\frac{d\Sigma(\theta)}{d\Omega}$ et d'une partie de neutrons absorbés par l'échantillon. Cette intensité diffusée brute est donnée par l'équation ci-dessous :

$$I_{ech} = \Big[J_0(\lambda) A_{diaph} \epsilon_{det}(\lambda) \Big] \Delta\Omega \left(\frac{d\Sigma(\theta)}{d\Omega} \right) T_{ech} e_{ech} \tag{A.10}$$

où $\frac{d\Sigma(\theta)}{d\Omega}$ est la section efficace de diffusion de l'échantillon, s'exprimant en cm^2/cm^3. T_{ech} et e_{ech} sont la transmission et l'épaisseur de l'échantillon respectivement.

Et la section efficace de diffusion de l'échantillon est liée à la surface efficace différentielle de diffusion (homogène à une surface) par le volume de l'échantillon :

$$\frac{d\Sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \tag{A.11}$$

avec $V = e_{ech} A_{diaph}$, le volume d'échantillon éclairé.

A. 2.3 Mesure du facteur d'atténuation

En pratique, l'intensité du faisceau vide est impossible à mesurer à cause de la saturation du détecteur. La mesure se fait en plaçant un bout de plexiglas pour atténuer le faisceau vide. L'intensité du FV avec atténuation ("a.a") vaut alors :

$$I_{FV,a.a} = F_a J_0(\lambda) A_{diaph} \epsilon_{det}(\lambda) \tag{A.12}$$

où F_a est le facteur d'atténuation.

En plaçant un morceau de graphite (voir figure A.2), les intensités diffusées sont recueillies avec $(\Sigma_{a.a})$ et sans atténuation $(\Sigma_{s.a})$, afin de déterminer ce facteur d'atténuation $F_a = \Sigma_{a.a}/\Sigma_{s.a}$.

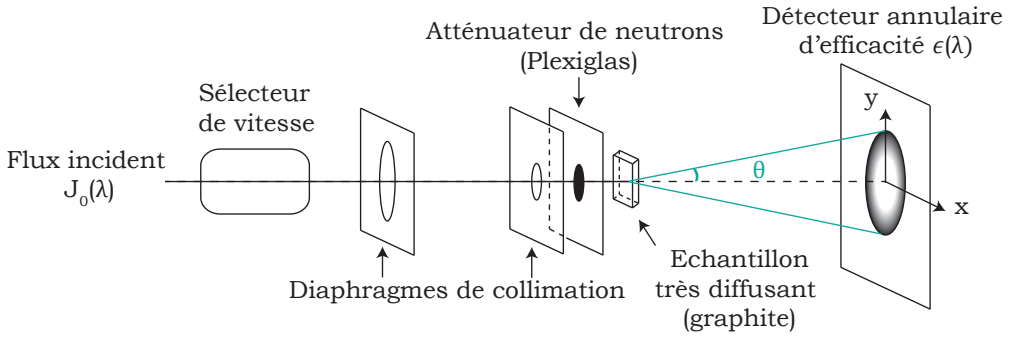


FIGURE A.2 – Schéma montrant la mesure du faisceau diffusé par le graphite en présence d'un atténuateur tel que le plexiglas.

A. 2.4 Soustraction

Dans le cas d'un échantillon liquide, contenu dans une cellule en quartz, une partie non négligeable des neutrons incidents est diffusée par la cellule. Il est donc nécessaire de soustraire ce terme noté $I_{CV,ech}$. Afin de se ramener à une intensité absolue, il est nécessaire de diviser les intensités diffusées par leur transmission et l'épaisseur traversée. De plus, le bruit de fond électronique est présent. Il correspond aux signaux parasites issus de l'environnement et ne provenant pas du faisceau incident. Pour l'évaluer, un échantillon de cadmium (Cd), absorbant la totalité des neutrons incidents est placé devant le détecteur. L'intensité du bruit de fond est notée I_{Cd}, et est soustraite aux intensités de l'échantillon et de la cellule vide :

$$I_{ech,sous}(q) = \frac{1}{e_{ech}} \left[\frac{I_{ech} - I_{Cd}}{T_{ech}} - \frac{I_{CV,ech} - I_{Cd}}{T_{CV,ech}} \right] \tag{A.13}$$

A. 2.5 Normalisation : intensité diffusée en unités H_2O

Le solvant de nos échantillons étant de l'eau légère, nous réalisons la même étape de soustraction avec une autre cellule en quartz, d'épaisseur e_{H_2O} contenant entièrement de l'eau. Cette cellule vide diffuse et donne une intensité notée I_{CV,H_2O}.

$$I_{H_2O,sous}(q) = \frac{1}{e_{H_2O}}\left[\frac{I_{H_2O} - I_{Cd}}{T_{H_2O}} - \frac{I_{CV,H_2O} - I_{Cd}}{T_{CV,H_2O}}\right] \tag{A.14}$$

L'intensité diffusée par l'échantillon peut alors s'exprimer en unités absolues, en la normalisant par celle diffusée par l'eau :

$$I_{ech,norm}(q) = \frac{I_{ech,sous}(q)}{I_{H_2O,sous}(q)} \tag{A.15}$$

d'où :

$$I_{ech,norm}(q) = \frac{\frac{1}{e_{ech}}\left[\frac{I_{ech}-I_{Cd}}{T_{ech}} - \frac{I_{CV,ech}-I_{Cd}}{T_{CV,ech}}\right]}{\frac{1}{e_{H_2O}}\left[\frac{I_{H_2O}-I_{Cd}}{T_{H_2O}} - \frac{I_{CV,H_2O}-I_{Cd}}{T_{CV,H_2O}}\right]} \tag{A.16}$$

Tous ces traitements se font avec le logiciel Pasinet, développé par Didier Lairez (LLB).

Annexe B

Taille et polydispersité des dispersions par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA)

B. 1 Dispositif expérimental

Le spectromètre PACE est constitué d'un sélecteur de vitesse, de deux diaphragmes pour collimater le faisceau incident monochromatique de neutrons, du porte-échantillon et d'un détecteur (voir figure B.1).

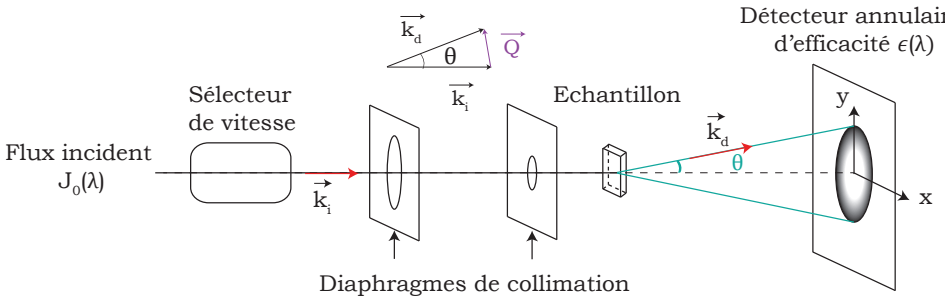


FIGURE B.1 – Composition d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles.

Dans le réacteur Orphée du CEA Saclay, les neutrons produits par fission nucléaire de l'uranium 235, ont une énergie de l'ordre de $2,5\ MeV$. Ils sont ensuite thermalisés dans un bain d'eau lourde (eau deutérée D_2O) et perdent environ 6 ordres de grandeurs en énergie ($26\ meV$). Ces neutrons thermalisés peuvent davantage être refroidis par une source froide à $20\ K$, et auront une énergie de $5\ meV$. On parle alors de neutrons froids. Leurs longueurs d'onde sont comprises entre 2 et 30 Å. Ce sont ces derniers qui sont utilisés dans les expériences de réflectivité, de diffusion de neutrons aux petits angles et d'imagerie.

Chaque configuration est monochromatique : le sélecteur de vitesse ne sélectionne qu'une longueur d'onde de neutrons. Le vecteur de diffusion ou vecteur transfert de quantité de mouvement est défini par : $\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$, avec $\vec{k}_i$ et

$\vec{k}_d$, le vecteur d'onde incident et diffusé respectivement. La diffusion est considérée comme élastique, i.e. il n'y a pas d'échange d'énergie après interaction car la diffusion inélastique est négligeable devant la diffusion élastique, d'où $||\vec{k}_i|| = ||\vec{k}_d||$. Ainsi, la norme du vecteur de diffusion est :

$$Q = ||\vec{Q}||^2 = ||\vec{k}_d - \vec{k}_i||^2 = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\frac{\theta}{2}) \tag{B.1}$$

avec θ, l'angle formé par les vecteurs d'onde $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$, qui est le même pour tous les atomes, lorsque la distance entre le détecteur et l'échantillon est beaucoup plus grande que la taille de l'échantillon (ce qui est toujours le cas en pratique).

Afin de balayer une large gamme de vecteurs de diffusion Q, les configurations sont celles de la table B.1 et permettent un bon recouvrement des gammes.

Configuration	**Distance (m)**	λ **(Å)**	Q **(Å^{-1})**
GQ (grands Q)	1	6	$4,83.10^{-2}$ - $3,69.10^{-1}$
MQ (moyens Q)	3	6	$3,18.10^{-3}$ - $3,69.10^{-1}$
PQ (petits Q)	5	13	$3,18.10^{-3}$ - $3,17.10^{-2}$
TPQ (très petits Q)	5	17	$2,43.10^{-3}$ - $2,56.10^{-2}$

TABLE B.1 – Gammes des vecteurs de diffusion balayées en diffusion de neutrons aux petits angles, la distance est celle de l'échantillon/détecteur.

Intensité diffusée pour des systèmes centro-symétriques

Pour des **systèmes centro-symétriques** comme ceux étudiés, l'intensité diffusée, exprimée en cm^{-1}, s'écrit :

$$I(Q) = \Phi_{SiO_2}(\rho_{SiO_2} - \rho_{solv})^2 V_{SiO_2} P(Q).S(Q) \tag{B.2}$$

où Φ_{SiO_2} est la fraction volumique en particules diffusantes ; V_{SiO_2}, leur volume et $\rho_{SiO_2} - \rho_{solv}$ est le terme de contraste entre les particules diffusantes et le solvant.
La **densité de longueur de diffusion** (ou "Scattering Length Density") d'une molécule constituée de N atomes, ρ_{molec}, s'exprime en cm^{-2} et est définie par :

$$\rho_{molec} = \frac{\sum_{n=1}^{N} b_n}{V_{molec}} \tag{B.3}$$

avec V_{molec}, le volume spécifique de la molécule et b_n est la longueur de diffusion de l'atome n. b_n a la dimension d'une longueur et caractérise la portée des interactions entre le rayonnement et l'atome. Elle dépend de l'isotope.

$P(Q)$ est appelé **facteur de forme** et renseigne sur la forme et la taille des particules colloïdales. Différents modèles existent pour décrire des sphères

dures, des objets cylindriques, des coquilles, bâtonnets, etc...Quant au **facteur de structure** $S(Q)$, il caractérise l'état de dispersion ou d'agrégation des objets. Il dépend de la nature des interactions entre les colloïdes, et l'intensité des interactions entre objets. $P(Q)$ et $S(Q)$ sont sans dimension.

Pour les dispersions diluées, $S(Q) = 1$ * et l'équation (B.2) devient :

$$I_{diff,dilué} = \phi_{SiO_2}(\rho_{SiO_2} - \rho_{solv})^2 V_{SiO_2} P(Q) \tag{B.4}$$

Nous allons donc nous placer en régime dilué afin de déterminer le facteur de forme des dispersions, qui caractérise la taille des particules et leur polydispersité.

B. 2 Détermination de la taille des particules et de la polydispersité des particules : facteur de forme $P(Q)$

B. 2.1 Protocole expérimental

Les dispersions colloïdales commerciales ou "solutions mères" (fraction volumique initiale en particules : 15−30%) sont utilisées telles quelles, sans dialyses. Pour déterminer la taille, les dispersions sont diluées à 1% dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) de 10 mM. L'intérêt d'une fraction volumique en particules très faible est que les particules sont éloignées les unes des autres de façon à ne pas pouvoir interagir entre elles. De plus, la dilution avec la solution de chlorure de sodium permet d'écranter les interactions électrostatiques répulsives entre particules.

Les dispersions diluées et commerciales sont placées dans des cellules Hellma en quartz suprasil de 1 mm d'épaisseur (figure B.2, à droite). Le contrôle de l'épaisseur permet de normaliser les courbes. Le traitement des données est précisé dans l'annexe A.



FIGURE B.2 – Photo de trois cellules circulaires pour les gels colloïdaux consolidés à différents temps de séchage (à gauche) et des cellules Hellma remplies des dispersions colloïdales liquides (à droite).

∗. $S(Q) = 1$ car un système très dilué et/ou sans interaction se comporte comme un gaz parfait, i.e. sans distances caractéristiques.

B. 2.2 Facteur de forme P(Q) et modèle de sphères

Le modèle de sphères permet de déterminer le facteur de forme P(Q) pour des particules sphériques monodisperses, avec une densité de longueur de diffusion uniforme. Les ajustements sont faits avec le logiciel SasView*.

Pour des sphères de rayon R, le facteur de forme est égal à :

$$P_{sph}(Q) = \left[\int_0^R 4\pi r^2 \frac{\sin(Qr)}{Qr}\,\mathrm{d}r\right]^2 = \left[3\frac{\sin(QR) - QR\cos(QR)}{(QR)^3}\right]^2 \tag{B.5}$$

Et l'intensité de diffusion est :

$$I(Q) = \frac{scale}{V}\left[\frac{3V\Delta\rho[\sin(QR) - QR\cos(QR)]}{(QR)^3}\right]^2 + bkg \tag{B.6}$$

avec $scale$, la fraction volumique en particules ; V, le volume de l'objet diffusant ; R, le rayon de la sphère ; bkg, le niveau du bruit de fond ; ρ_{solv}, la densité de longueur de diffusion du solvant ; ρ_{SiO_2}, la densité de longueur de diffusion de la silice et $\Delta\rho = \rho_{SiO_2} - \rho_{solv}$.

Le solvant étant de l'eau, sa densité de longueur de diffusion est $\rho_{solv} = -0,56.10^{-6}\text{Å}^{-2}$; et celle des nanoparticules de silice (densité de 2,3) est $\rho_{SiO_2} = 3,64.10^{-6}\text{Å}^{-2}$.
Et la polydispersité suit une loi log-normale, la distribution en taille $\mathscr{D}(R)$ s'écrit donc :

$$\mathscr{D}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R^2 Dp^2}}\exp\left[-\frac{(\ln(R/R_{med}))^2}{2Dp^2}\right] \tag{B.7}$$

avec Dp le degré de polydispersité variant entre 0 et 1, et R_{med}, la valeur médiane de la distribution.

Nous sondons un facteur de forme qui présente des extinctions telles que :

$$\sin(QR) - QR\cos(QR) = 0 \tag{B.8}$$

ce qui revient à :

$$QR = \tan(QR) \tag{B.9}$$

La première oscillation se passe à $QR_{osc1} = 4,49$, alors que la seconde est située à $QR_{osc2} = 7,72$ (page 18 de [184]).

B. 2.3 Résultats sur le facteur de forme des dispersions colloïdales diluées à 1%

En superposant les courbes d'intensité diffusée, pour les 3 dispersions de Ludox (figure B.3), nous voyons l'évolution de la position de la première extinction (représentée par des flèches colorées) en fonction de la taille des particules. Plus la taille des particules diminue, plus la position de l'extinction se déplace vers les grands vecteurs d'onde (qui est homogène à l'inverse

*. Source : *http ://www.sasview.org/*

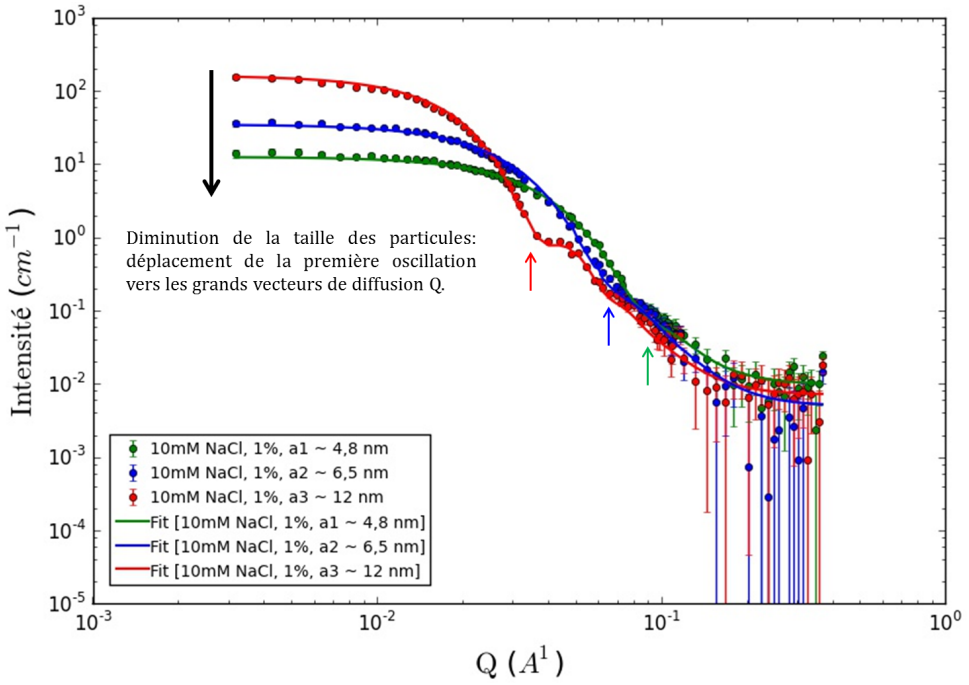


FIGURE B.3 – Courbe de diffusion des trois dispersions de Ludox diluées à 1% de fraction volumique en particules. La première oscillation, indiquée par une flèche, donne la taille caractéristique des particules. Plus la taille des particules diminue, plus l'oscillation se déplace vers les grands vecteurs de diffusion.

d'une distance). De plus, il est intéressant de noter que le plateau à petits Q ($2.10^{-3}cm^{-1} \leq Q \leq 10^{-2}cm^{-1}$), décroit lorsque la taille des particules décroît. En réalité, ce plateau est proportionnel à la fraction volumique en particules, qui décroit suivant la taille des particules. Enfin, mentionnons que les particules sont assez monodisperses car la première oscillation est visible et permet d'estimer la taille des particules par l'équation (B.9).

L'ensemble des résultats expérimentaux sur le rayon et la polydispersité des particules sont rassemblés dans la Table 2.1. Ils sont issus de la détermination du facteur de forme, utilisant le modèle de sphères.

B. 2.4 Avantage de la diffusion de neutrons aux petits angles

L'intensité diffusée vaut :

$$I = I_{SiO_2} + I_{H_2O} \tag{B.10}$$

où I_{SiO_2}, l'intensité due aux particules de silice ; et I_{H_2O}, celle de l'eau.

Détaillons chacun de ces deux termes, qui sont composés d'une partie de diffusion cohérente et de diffusion incohérente.

La diffusion cohérente est le résultat d'interférences entre ondes sphériques diffusées par les différents noyaux d'un échantillon. Elle informe donc sur le comportement collectif de ces atomes.

Pour la diffusion incohérente, les neutrons interagissent indépendamment avec chaque noyau et il n'y a pas d'interférences entre chaque onde diffusée. La diffusion incohérente est due aux différents isotopes constituants l'échantillon et aux spins des atomes (cas d'atomes magnétiques) et renseigne sur les mouvements individuels des atomes. Elle est indépendante du vecteur de diffusion Q et est uniforme. Elle est vue comme un bruit de fond.

$$I_{SiO_2} = \phi_{SiO_2}(I_{coh,SiO_2} + I_{inc,SiO_2}) \tag{B.11}$$

avec ϕ_{SiO_2}, la fraction volumique en silice ; I_{coh,SiO_2}, l'intensité cohérente due aux particules de silice ; et I_{inc,SiO_2}, leur intensité incohérente. Les intensités sont exprimées en cm^{-1}. Soulignons que les particules de silice présentent la particularité de ne pas diffuser de façon incohérente : $I_{inc,SiO_2} = 0$ car les sections efficaces incohérentes de l'atome de silicium et de l'atome d'oxygène sont quasiment nulles. Ainsi,

$$I_{SiO_2} = \phi_{SiO_2} I_{coh,SiO_2} \tag{B.12}$$

De même, l'intensité diffusée par l'eau est composée d'une partie cohérente I_{coh,H_2O}, et d'une partie incohérente I_{inc,H_2O} :

$$I_{H_2O} = (1 - \phi_{SiO_2})[I_{coh,H_2O} + I_{inc,H_2O}] \tag{B.13}$$

Or, le signal incohérent de l'eau est indépendant du vecteur de diffusion (signal plat), et le signal cohérent donne également un signal plat car elle est directement reliée à la compressibilité et l'eau est considérée comme incompressible.

Ceci permet donc de déterminer la fraction volumique en H_2O à partir des courbes de diffusion, en normalisant par l'intensité incohérente de l'eau. Il vient alors des intensités en unités H_2O, sans dimension :

$$\frac{I}{I_{H_2O}} = \phi_{SiO_2} \frac{I_{coh,SiO_2}}{I_{H_2O}} + (1 - \phi_{SiO_2}) \tag{B.14}$$

or $\lim\limits_{Q \to +\infty} \frac{I_{coh,SiO_2}}{I_{H_2O}} \sim 0$, donc à grands Q (régime de Porod), nous avons :

$$\frac{I}{I_{H_2O}} \sim (1 - \phi_{SiO_2}) \tag{B.15}$$

Cependant, il faut que le système contienne suffisamment d'eau pour avoir un signal à grands Q où l'intensité est faible, ce qui n'est plus le cas à la fin du séchage. Pour avoir plus de statistiques à grands Q, il faut compter longtemps (plusieurs heures).

Bibliographie

[1] R. Wolbers, *Cleaning Painted Surfaces, Aqueous Methods.* Archetype Publications Ltd, 2000. 31

[2] N. Palmade-Le Dantec and A. Picot, "La prévention du risque : le remplacement des solvants les plus toxiques par des solvants moins toxiques," in *Conservation-Restauration et Sécurité des personnes*, pp. 1–27, Colloque LC2R–CICRP, 3-5 février 2010. 31

[3] M. Patiño and E. Pascual, *Restauration des peintures sur toile, Constat d'État, Mesures de Conservation, Techniques de restauration.* Eyrolles, 2011. 31, 41, 53

[4] V. Del Nero, C. Siat, M. J. Marti, J. M. Aubry, J. P. Lallier, N. Dupuy, and J. P. Huvenne, "Mechanism of paint removing by organic solvents," *AIP Conference Proceedings*, vol. 354, no. 1, pp. 469–476, 1996. 31

[5] A. Phenix and K. Sutherland, "The cleaning of paintings : effects of organic solvents on oil paint films," *Studies in Conservation*, vol. 46, no. sup1, pp. 47–60, 2001. 31

[6] P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, and G. Poggi, "Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage : Cleaning, consolidation, and deacidification," *Langmuir*, vol. 29, no. 17, pp. 5110–5122, 2013. PMID : 23432390. 31, 53

[7] J. A. L. Domingues, N. Bonelli, R. Giorgi, E. Fratini, F. Gorel, and P. Baglioni, "Innovative hydrogels based on semi-interpenetrating p(hema)/pvp networks for the cleaning of water-sensitive cultural heritage artifacts," *Langmuir*, vol. 29, no. 8, pp. 2746–2755, 2013. PMID : 23331023. 31, 53

[8] B. Ormsby, E. Kampasakali, and T. Learner, "Surfactants and acrylic dispersion paints : Evaluating changes induced by wet surface cleaning treatments," in *New Insights into the Cleaning of Paintings : Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politecnica de Valencia and Museum Conservation Institute* (A. E. Charola and R. J. Koestler, eds.), no. 3, pp. 159–164, Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013. 32, 54

[9] K. Sutherland, "Solvent leaching effects on aged oil paints," in *New Insights into the Cleaning of Paintings : Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politecnica de Valencia and Museum Conservation Institute* (A. E. Charola and R. J. Koestler, eds.), no. 3, pp. 45–49, Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013. 32, 53

[10] A. Phenix, "Effects of organic solvents on artists' oil paint films : Swelling," in *New Insights into the Cleaning of Paintings : Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politecnica de Valencia and Museum Conservation Institute* (A. E. Charola and R. J. Koestler, eds.), no. 3, pp. 69–76, Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013. 32, 53

[11] G. Fife, B. Stabik, B. Blümich, R. Hoppenbrouwers, and T. Meldrum, *Evidence for the Accumulative Effect of Organic Solvent Treatments on Paintings and What to Do about It : A Case Study of Two "Identical" Seventeenth-Century Paintings Using Single-Sided Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 5, pp. 15–23. Smithsonian Institution Scholarly Press, 2016. Book name : The Noninvasive Analysis of Painted Surfaces Scientific Impact and Conservation Practice. 32, 53

[12] R. Mousheimish, Y. Taher, K. Zeitouni, and M. Dubus, "PACT-ART : Adaptive and context-aware processes for the transportation of artworks," in *2015 Digital Heritage*, vol. 2, pp. 347–350, September 2015. 32, 42

[13] S. Bucklow, "The description of craquelure patterns," *Studies in Conservation*, vol. 42, no. 3, pp. 129–140, 1997. 32, 51, 119

[14] L. Pauchard, V. Lazarus, B. Abou, K. Sekimoto, G. Aitken, and C. Lahanier, "Craquelures dans les couches picturales des peintures d'art," *Reflets de la Physique*, no. 3, pp. 5–9, 2007. 32, 49

[15] V. Lazarus and L. Pauchard, "From craquelures to spiral crack patterns : influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation," *Soft Matter*, vol. 7, pp. 2552–2559, 2011. 32, 33, 116, 117

[16] F. Giorgiutti-Dauphiné and L. Pauchard, "Painting cracks : A way to investigate the pictorial matter," *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 6, pp. 065107 :1–8, 2016. 32, 34, 51, 54, 112, 119

[17] L. Goehring, A. Nakahara, T. Dutta, S. Kitsunezaki, and S. Tarafdar, *Desiccation Cracks and their Pattern*. Wiley, 2015. 33, 58, 114, 115, 118, 197

[18] L. Pauchard, F. Elias, P. Boltenhagen, A. Cebers, and J. C. Bacri, "When a crack is oriented by a magnetic field," *Phys. Rev. E*, vol. 77, pp. 021402 :1–9, February 2008. 34

[19] F. Boulogne, L. Pauchard, and F. Giorgiutti-Dauphiné, "Effect of a non-volatile cosolvent on crack patterns induced by desiccation of a colloidal gel," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 8505–8510, 2012. 34

[20] B. Cornelis, T. Ruić, E. Gezels, A. Dooms, A. Piurica, L. Platiša, J. Cornelis, M. Martens, M. De Mey, and I. Daubechies, "Crack detection and inpainting for virtual restoration of paintings : The case of the Ghent Altarpiece," *Signal Processing*, vol. 93, no. 3, pp. 605 – 619, 2013. Image Processing for Digital Art Work. 34

[21] L. de Viguerie, *Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du sfumato*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2009. Sous la direction de Philippe Walter, Physique et chimie des matériaux. 40

[22] prĕtre et moine Théophile, *Diversarum Artium Schedula (XIIème siècle) - Essai sur Divers Arts.* Brockhaus and Avenarius, 1843. Traduit en français par le Comte Charles de L'Escalopier. 40

[23] V. Brocvielle, *Le Petit Larousse de l'Histoire de l'Art.* Larousse, 2010. 40

[24] L. de Viguerie, M. Jaber, H. Pasco, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, G. Ducouret, B. Rigaud, T. Pouget, C. Sanchez, and P. Walter, "A 19th century "ideal" oil paint medium : A complex hybrid organic–inorganic gel," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 6, pp. 1619–1623, 2017. 40

[25] E. Kouloumpi, A. P. Moutsatsou, and A.-V. Terlixi, "Chapter 13 canvas and panel paintings : Techniques and analyses," in *Analytical Archaeometry : Selected Topics*, pp. 361–398, The Royal Society of Chemistry, 2012. 40, 46

[26] A. T. Dinh, *Comportement élastique linéaire et non-linéaire du bois en relation avec sa structure.* Thèse, Paris AgroParisTech, 2011. Sous la direction de Patrick Perré, Sciences forestières et du bois. 41

[27] C. Gauvin, *Experimental and numerical study of the hygromechanical behaviour of a wooden panel.* Thèse, Université de Montpellier, 2015. Sous la direction de Joseph Gril, Mécanique et Génie civil. 41

[28] G. A. Berger and W. H. Russell, "Investigations into the reactions of plastic materials to environmental changes. Part i. The mechanics of the decay of paint films," *Studies in Conservation*, vol. 31, no. 2, pp. 49–64, 1986. 42

[29] C. R. Young and R. D. Hibberd, "Biaxial tensile testing of paintings on canvas," *Studies in conservation*, vol. 44, no. 2, pp. 129–141, 1999. 42

[30] Ł. Lasyk, M. Łukomski, Ł. Bratasz, and R. Kozłowski, "Vibration as a hazard during the transportation of canvas paintings," *Studies in Conservation*, vol. 53, no. sup1, pp. 64–68, 2008. 42

[31] P. G. Chiriboga Arroyo, *Finite Element Modeling of Vibrations in Canvas Paintings.* Thèse, Technische Universiteit Delft, 2013. 42

[32] J. Petit, J. Roire, and H. Valot, *Encyclopédie de la peinture*, vol. 1. Edition EREC, 1999. 43, 58, 120

[33] B. Valeur, *La chimie crée sa couleur... sur la palette du peintre*, ch. 6, pp. 129–168. EDP Science, 2010. 43

[34] M. F. Mecklenburg, C. S. Tumosa, and E. P. Vicenzi, "The influence of pigments and ion migration on the durability of drying oil and alkyd paints," in *New Insights into the Cleaning of Paintings : Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politecnica de Valencia and Museum Conservation Institute* (A. E. Charola and R. J. Koestler, eds.), no. 3, pp. 59–67, Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013. 43

[35] G. Dupuis, *Couleur de la matière picturale : Caractérisation des pigments et des mélanges de pigments, effet induits par l'adjonction de liant et de charges.* PhD thesis, Université Paris Sud, Université Parix XI, 2004. Sous la direction de Michel Menu, Matériaux. 45, 46

[36] R. J. Blackinton, "Some optical problems of the paint, varnish, and lacquer industry," *Engineering and Science*, vol. 8, no. 5, pp. 14–10, 1945. 45

[37] M. Thoury, *Identification non-destructive des vernis des oeuvres d'art par fluorescence UV*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2006. Sous la direction de Mady Elias and Jean-Marc Frigerio, Optique et photonique. 45

[38] G. Artioli, *Scientific methods and cultural heritage : An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. Oxford University Press, Oxford, New York, 2010. 46

[39] E. Ravaud, *La radiographie des peintures : apport en histoire de l'art, en histoire des techniques et en conservation-restauration*. PhD thesis, Paris 1 Panthéon Sorbonne, 2011. Sous la direction de Thierry Lalot, Histoire de l'art. 46

[40] J. Salvant, *Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux de peinture employés par Van Gogh : les peintures blanches*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2012. Sous la direction de Michel Menu, Chimie, Physique et Analytique. 46, 118

[41] G. Verhoeven, "Chapter 1 methods of visualisation," in *Analytical Archaeometry : Selected Topics*, pp. 3–48, The Royal Society of Chemistry, 2012. 46

[42] J. H. Stoner and R. Rushfield, eds., *The conservation of easel paintings*. First edition. Abingdon, Oxon [England] ; New York, NY : Routledge, 2012. 46

[43] K. Janssens, *Matériaux du patrimoine et altération. Analyses par rayonnement synchrotron*, ch. 4, pp. 97–114. EDP Science, 2010. 48

[44] P. Helou-de La Grandière, A.-S. Le Hô, and F. Mirambet, "Delaminating paint films at the end of 1950s : a case study on Pierre Soulages," *Preparation for Painting : The Artist's Choice and Its Consequences. London : Archetype*, pp. 156–62, 2008. 50

[45] G. Stout, "A trial index of laminal disruption," *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 17, no. 1, pp. 17–26, 1977. 51, 119

[46] A. Roche, *Comportement mécanique des peintures sur toile, Dégradation et prévention*. CNRS Edition, 2003. 51, 119

[47] P. Cremonesi, "Rigid gels and enzyme cleaning," in *New Insights into the Cleaning of Paintings : Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politecnica de Valencia and Museum Conservation Institute* (A. E. Charola and R. J. Koestler, eds.), no. 3, pp. 179–183, Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013. 53

[48] P. Cremonesi, "Surface cleaning ? Yes, freshly grated Agar gel, please," *Studies in Conservation*, vol. 61, no. 6, pp. 362–367, 2016. 53

[49] A. Casoli, M. Berzioli, and P. Cremonesi, "The chemistry of egg binding medium and its interactions with organic solvents and water," in *New Insights into the Cleaning of Paintings : Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference Universidad Politecnica de Valencia and*

Museum Conservation Institute (M. F. Mecklenburg, A. E. Charola, and R. J. Koestler, eds.), no. 3, Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013. 53

[50] R. Iler, *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, vol. 1. Wiley Interscience, 1979. 55

[51] F. Cousin, *Comportement de phase de colloïdes sphériques et plaquettaires.* Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Université Paris VI, 2000. Sous la direction de Pierre Levitz, Matière Condensée : chimie et organisation. 56, 57

[52] G. W. Scherer, "Theory of drying," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 1, pp. 3–14, 1990. 59

[53] C. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science : the Physics and Chemistry of Sol Gel Processing.* Academic, San Diego, 1990. 59, 75

[54] M. Biot, "General theory of three-dimensional consolidation," *Journal of Applied Physics*, vol. 12, no. 2, pp. 155–164, 1941. 60, 70

[55] H. Darcy, *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau, [The Public Fountains of the City of Dijon].* Victor Dalmont, Editeur, 1856. 61

[56] J. Kozeny, *Über kapillare leitung des wassers im boden : aufstieg, versickerung und anwendung auf die bewässerung.* Hölder-Pichler-Tempsky, 1927. 63, 155

[57] P. C. Carman, "Fluid flow through granular beds," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 75, pp. S32–S48, 1997. 63, 155

[58] J. Bear, *Dynamics of fluids in porous media.* Dover Publication Inc., New York, 1988. 63

[59] N. Brielles, *Cinétiques d'imbibition et de dissolution de matériaux poreux.* Thèse, Université de Bordeaux I, 2007. Sous la direction d'Olivier Mondain-Monval, Sciences chimiques, Physico-chimie de la matière condensée. 63

[60] C. Bosanquet, "LV. On the flow of liquids into capillary tubes," *Philosophical Magazine*, vol. 45, no. 267, pp. 525–531, 1923. 65

[61] N. Fries and M. Dreyer, "An analytic solution of capillary rise restrained by gravity," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 320, no. 1, pp. 259 – 263, 2008. 65

[62] J. Bico, *Mécanismes d'imprégnation : Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux.* Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Université Paris VI, 2000. 66

[63] C. Oudet, *Polymères. Structure et propriétés, introduction.* 1993. 67

[64] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation.* New York, NY : Springer New York, 2004. 69, 70

[65] E. Di Giuseppe, A. Davaille, E. Mittelstaedt, and M. François, "Rheological and mechanical properties of silica colloids : from newtonian liquid to brittle behaviour," *Rheol. Acta*, vol. 51, no. 5, pp. 451–465, 2012. 70, 115, 125, 134, 190

[66] A. F. Routh, "Drying of thin colloidal films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, no. 4, pp. 046603 :1–30, 2013. 74

[67] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambin, A. Voilley, and R. Saurel, "Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients : An overview," *Food Research International*, vol. 40, no. 9, pp. 1107 – 1121, 2007. 74

[68] G. M. Whitesides and B. Grzybowski, "Self-assembly at all scales," *Science*, vol. 295, no. 5564, pp. 2418–2421, 2002. 74

[69] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, and G. A. Ozin, "Bottom-up assembly of photonic crystals," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 2528–2554, 2013. 74

[70] M. Habibi, P. Moller, A. Fall, S. Rafai, and D. Bonn, "Pattern formation by dewetting and evaporating sedimenting suspensions," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 4682–4686, 2012. 74

[71] E. Senses, M. Black, T. Cunningham, S. A. Sukhishvili, and P. Akcora, "Spatial ordering of colloids in a drying aqueous polymer droplet," *Langmuir*, vol. 29, no. 8, pp. 2588–2594, 2013. PMID : 23360324. 74

[72] K. Yamaguchi, S. Inasawa, and Y. Yamaguchi, "Optical anisotropy in packed isotropic spherical particles : indication of nanometer scale anisotropy in packing structure," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 2897–2902, 2013. 74

[73] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops," *Nature*, vol. 389, pp. 827–829, October 1997. 74

[74] D. Brutin, B. Sobac, B. Loquet, and J. Sampol, "Pattern formation in drying drops of blood," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 667, pp. 85–95, 2011. 74

[75] N. Ziane and J.-B. Salmon, "Solidification of a charged colloidal dispersion investigated using microfluidic pervaporation," *Langmuir*, vol. 31, no. 29, pp. 7943–7952, 2015. PMID : 26131999. 74

[76] L. Goehring, W. J. Clegg, and A. F. Routh, "Solidification and ordering during directional drying of a colloidal dispersion," *Langmuir*, vol. 26, no. 12, pp. 9269–9275, 2010. PMID : 20229997. 74

[77] F. Boulogne, L. Pauchard, F. Giorgiutti-Dauphiné, R. Botet, R. Schweins, M. Sztucki, J. Li, B. Cabane, and L. Goehring, "Structural anisotropy of directionally dried colloids," *EPL*, vol. 105, pp. 38005 :1–6, 2014. 74, 90, 92, 99

[78] S. Kim, K. Hyun, Y. S. Kim, B. Struth, C. Clasen, and K. H. Ahn, "Drying of a charge-stabilized colloidal suspension in situ monitored by vertical small-angle X-ray scattering," *Langmuir*, vol. 29, no. 32, pp. 10059–10065, 2013. PMID : 23875615. 75, 90, 107

[79] J. Bahadur, D. Sen, S. Mazumder, G. Santoro, S. Yu, S. V. Roth, and Y. B. Melnichenko, "Colloidal nanoparticle interaction transition during solvent evaporation investigated by in-situ small-angle X-ray scattering," *Langmuir*, vol. 31, no. 16, pp. 4612–4618, 2015. PMID : 25839830. 75, 90

[80] T. Okuzono, K. Ozawa, and M. Doi, "Simple model of skin formation caused by solvent evaporation in polymer solutions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, pp. 136103 :1–4, September 2006. 75, 95, 97

[81] R. W. Style and S. S. L. Peppin, "Crust formation in drying colloidal suspensions," *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010. 75, 87, 95

[82] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, 1989. page 525. 75, 90

[83] N. Tsapis, E. R. Dufresne, S. S. Sinha, C. S. Riera, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan, and D. A. Weitz, "Onset of buckling in drying droplets of colloidal suspensions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, pp. 018302 :1–4, January 2005. 75

[84] J. Leng, "Drying of a colloidal suspension in confined geometry," *Phys. Rev. E*, vol. 82, pp. 021405 :1–8, August 2010. 75

[85] F. Boulogne, F. Giorgiutti-Dauphiné, and L. Pauchard, "The buckling and invagination process during consolidation of colloidal droplets," *Soft Matter*, vol. 9, pp. 750–757, 2013. 75

[86] E. R. Dufresne, E. I. Corwin, N. A. Greenblatt, J. Ashmore, D. Y. Wang, A. D. Dinsmore, J. X. Cheng, X. S. Xie, J. W. Hutchinson, and D. A. Weitz, "Flow and fracture in drying nanoparticle suspensions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, pp. 224501 : 1–4, 2003. 75

[87] W. P. Lee and A. F. Routh, "Why do drying films crack ?," *Langmuir*, vol. 20, no. 23, pp. 9885–9888, 2004. PMID : 15518466. 76

[88] W. B. Russel, "Mechanics of drying colloidal dispersions : Fluid/solid transitions, skinning, crystallization, cracking, and peeling," *AIChE Journal*, vol. 57, no. 6, pp. 1378–1385, 2011. 76

[89] J. Y. Kim, K. Cho, S.-a. Ryu, S. Y. Kim, and B. M. Weon, "Crack formation and prevention in colloidal drops," *Scientific Reports Nature Publishing Group*, vol. 5, no. 13166, 2015. 76

[90] W. B. Russel, "On the dynamics of the disorder-order transition," *Phase Transitions*, vol. 21, no. 2-4, pp. 127–137, 1990. 76

[91] K. Piroird, V. Lazarus, G. Gauthier, A. Lesaine, D. Bonamy, and C. L. Rountree, "Role of evaporation rate on the particle organization and crack patterns obtained by drying a colloidal layer," *EPL*, vol. 113, no. 3, pp. 38002 :1–5, 2016. 76

[92] F. Juillerat, P. Bowen, and H. Hofmann, "Formation and drying of colloidal crystals using nanosized silica particles," *Langmuir*, vol. 22, no. 5, pp. 2249–2257, 2006. PMID : 16489814. 76

[93] P. N. Pusey and W. van Megen, "Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres," *Nature*, vol. 320, pp. 340–342, March 1986. 76

[94] A. L. R. Sibrant and L. Pauchard, "Effect of the particle interactions on the structuration and mechanical strength of particulate materials," *EPL*, vol. 116, no. 4, pp. 49002 :1–6, 2016. 76

[95] J. Zhou, Y. Jiang, and M. Doi, "Cross interaction drives stratification in drying film of binary colloidal mixtures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, pp. 108002 :1–5, March 2017. 76

[96] M. Fujita, O. Koike, and Y. Yamaguchi, "Direct simulation of drying colloidal suspension on substrate using immersed free surface model," *Journal of Computational Physics*, vol. 281, no. Supplement C, pp. 421 – 448, 2015. 76

[97] L.-T. Lee, "Polymer–surfactant interactions : neutron scattering and reflectivity," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 4, no. 3, pp. 205 – 213, 1999. 78

[98] C. Said-Mohamed, *Thermosensitive gold nanoparticles : solution optical properties and interfacial behaviour*. Thèse, Université Paris Sud, Université Parix XI, 2011. Sous la direction de Lay-Theng Lee, Chimie. 78

[99] J. B. Hayter and J. Penfold, "An analytic structure factor for macroion solutions," *Molecular Physics*, vol. 42, no. 1, pp. 109–118, 1981. 101, 102

[100] J.-P. Hansen and J. B. Hayter, "A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal dispersions," *Molecular Physics*, vol. 46, no. 3, pp. 651–656, 1982. 101, 102

[101] J. Ramsay and M. Scanlon, "Structure and interactions in aqueous colloidal dispersions of oxide particles," *Colloids and Surfaces*, vol. 18, no. 2, pp. 207 – 221, 1986. 107

[102] R. V. Gopala Rao and D. Debnath, "Structure and associated properties of concentrated SiO_2 sols in dilute salt solutions," *Colloid and Polymer Science*, vol. 269, pp. 1281–1288, December 1991. 107

[103] S. Torquato, "Nearest-neighbor statistics for packings of hard spheres and disks," *Phys. Rev. E*, vol. 51, pp. 3170–3182, April 1995. 107

[104] M. F. Mecklenburg, "Determining the acceptable ranges of relative humidity and temperature in museums and galleries, part 1, structural response to relative humidity," 2007. 112

[105] F. Boulogne, L. Pauchard, and F. Giorgiutti-Dauphiné, "How to reduce the crack density in colloidal gels ?," *Oil and Gas Science and Technology*, vol. 69, no. 3, pp. 397–404, 2013. 112

[106] N. Lecocq and N. Vandewalle, "Dynamics of crack opening in a 1-dimensional desiccation experiment," *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 321, no. 3-4, pp. 431–441, 2003. 113, 128

[107] E. R. Dufresne, D. J. Stark, N. A. Greenblatt, J. X. Cheng, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan, and D. A. Weitz, "Dynamics of fracture in drying suspensions," *Langmuir*, vol. 22, no. 17, pp. 7144–7147, 2006. PMID : 16893207. 113

[108] T.-K. Min and N. Vo-Dai, "Kelvin-Voigt model for dynamics of crack opening in shrinkage cracking," *KSCE Journal of Civil Engineering*, vol. 12, pp. 149–154, May 2008. 113

[109] A. A. Griffith, "The phenomena of rupture and flow in solids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical,*

Physical and Engineering Sciences, vol. 221, no. 582-593, pp. 163–198, 1921. 113

[110] G. R. Irwin, "Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 24, no. 3, pp. 361–364, 1957. 114

[111] A. Groisman and E. Kaplan, "An experimental study of cracking induced by desiccation," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 25, no. 6, pp. 415–420, 1994. 116, 118

[112] S. Bohn, L. Pauchard, and Y. Couder, "Hierarchical crack pattern as formed by successive domain divisions : temporal and geometrical hierarchy," *Physical Review E*, vol. 71, no. 4, pp. 046214 : 1–7, 2005. 116, 117

[113] V. Lazarus, "Fracture spacing in tensile brittle layers adhering to a rigid substrate," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 117, no. 2, pp. 24002 :1–6, 2017. 116

[114] A. Atkinson and R. Guppy, "Mechanical stability of sol-gel films," *Journal of Materials Science*, vol. 26, no. 14, pp. 3869–3873, 1991. 117

[115] J. Hutchinson and Z. Suo, "Mixed mode cracking in layered materials," *Advances in Applied Mechanics*, vol. 29, pp. 63–191, 1991. 117

[116] P. Nandakishore and L. Goehring, "Crack patterns over uneven substrates," *Soft Matter*, vol. 12, pp. 2253–2263, 2016. 118

[117] G. Scherer, "Drying gels : VIII. Revision and review," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 109, no. 2-3, pp. 171–182, 1989. 122, 127

[118] F. Boulogne, *Atténuation des aspects morphologiques induite par la physico-chimie des fluides complexes.* Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Université Paris VI, 2013. Sous la direction de Ludovic Pauchard, Physique des liquides et matière molle. 122, 171, 187, 200

[119] J. Malzbender, J. den Toonder, A. Balkenende, and G. de With, "Measuring mechanical properties of coatings : a methodology applied to nanoparticle-filled sol-gel coatings on glass," *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 36, no. 2–3, pp. 47–103, 2002. 124

[120] K. Vanstreels, C. Wu, M. Gonzalez, D. Schneider, D. Gidley, P. Verdonck, and M. Baklanov, "Effect of pore structure of nanometer scale porous films on the measured elastic modulus," *Langmuir*, vol. 29, no. 38, pp. 12025–12035, 2013. 124

[121] L. Pauchard, "Patterns caused by buckle-driven delamination in dessiccated colloidal gels," *Europhysics Letters*, vol. 74, no. 1, pp. 188–194, 2006. 128, 134

[122] M. Smith and J. Sharp, "Effects of substrate constraint on crack pattern formation in thin films of colloidal polystyrene particles," *Langmuir*, vol. 27, no. 13, pp. 8009–8017, 2011. 128, 134

[123] L. Goehring, W. Clegg, and A. Routh, "Wavy cracks in drying colloidal films," *Soft Matter*, vol. 7, no. 18, pp. 7984–7987, 2011. 129

[124] Y. Xu, G. German, A. Mertz, and E. Dufresne, "Imaging stress and strain in the fracture of drying colloidal films," *Soft Matter*, vol. 9, no. 14, pp. 3735–3740, 2013. 129

[125] K. Johnson, *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, 1985. 131

[126] F. Giorgiutti-Dauphiné and L. Pauchard, "Dynamic delamination of drying colloidal films : Warping and creep behavior," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 466, pp. 203 – 209, 2015. 131

[127] W. Yan, Q. Sun, and P. Hodgson, "Determination of plastic yield stress from spherical indentation slope curve," *Materials Letters*, vol. 62, no. 15, pp. 2260 – 2262, 2008. 131

[128] L. Goehring, W. Clegg, and A. Routh, "Plasticity and fracture in drying colloidal films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 2, pp. 024301–1–5, 2013. 131

[129] A. Genty-Vincent, M. Eveno, W. Nowik, G. Bastian, E. Ravaud, I. Cabillic, J. Uziel, N. Lubin-Germain, and M. Menu, "Blanching of paint and varnish layers in easel paintings : contribution to the understanding of the alteration," *Applied Physics A*, vol. 121, no. 3, pp. 779–788, 2015. 131

[130] M. Mecklenburg and C. Tumosa, "Mechanical behavior of paintings subjected to changes in temperature and relative humidity," *Art in Transit : Studies in the Transport of Paintings*, 1991. 131, 133, 134

[131] W. Kockelmann, L. C. Chapon, R. Engels, J. Schelten, C. Neelmeijer, H.-M. Walcha, G. Artioli, S. Shalev, E. Perelli-Cippo, M. Tardocchi, G. Gorini, and P. G. Radaelli, "Neutrons in cultural heritage research," *Journal of Neutron Research*, vol. 14, no. 1, pp. 37–42, 2006. 140

[132] E. V. Sayre and H. N. Lechtman, "Neutron activation autoradiography of oil paintings," *Studies in Conservation*, vol. 13, no. 4, pp. 161–185, 1968. 140

[133] B. Schröder-Smeibidl, C. Laurenze-Landsberg, C. Schmidt, and L. Mertens, "Neutron pre-examination of "Portrait – Amedeo Modigliani" attributed to Amedeo Modigliani, 55 x 46 cm x cm," in *Berlin Neutron Scattering Center Experimental Reports 2005* (K. Denzer, A. Brandt, M. Tovar, and H. Graf, eds.), 2006. 140

[134] L. Bertrand, P. Dillmann, and I. Reiche, "Synchrotron radiation and neutrons in art and archaeology 2014," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 30, pp. 540–541, 2015. 140

[135] B. MacDonald, J. Vanderstelt, J. O'Meara, and F. McNeill, "Non-destructive investigation of a time capsule using neutron radiography and X-ray fluorescence," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 367, pp. 46 – 52, 2016. 140

[136] R. Hendrickx, E. S. Ferreira, J. J. Boon, G. Desmarais, D. Derome, L. Angelova, D. Mannes, A. Kaestner, H. H. Huinink, K. C. Kuijpers, B. Voogt, and E. Richardson, "Distribution of moisture in reconstructed oil paintings on canvas during absorption and drying : A neutron radiography and NMR study," *Studies in Conservation*, vol. 62, no. 7, pp. 393–409, 2016. 140

[137] J. J. Boon, R. Hendrickx, G. Eijkel, I. Cerjak, A. Kaestner, and E. S. B. Ferreira, "Neutron radiography for the study of water uptake in painting canvases and preparation layers," *Applied Physics A*, vol. 121, no. 3, pp. 837–847, 2015. 140

[138] A. Christoulaki, N. Jouault, E. Dubois, and F. Ott. 147

[139] K.-M. Kim, H. M. Kim, W.-J. Lee, C.-W. Lee, T.-i. Kim, J.-K. Lee, J. Jeong, S.-M. Paek, and J.-M. Oh, "Surface treatment of silica nanoparticles for stable and charge-controlled colloidal silica," *International Journal of Nanomedicine*, 2014. 149

[140] A. Yu, C. Feng, R. Zou, and R. Yang, "On the relationship between porosity and interparticle forces," *Powder Technology*, vol. 130, no. 1, pp. 70 – 76, 2003. 149

[141] K. Z. Y. Yen and T. K. Chaki, "A dynamic simulation of particle rearrangement in powder packings with realistic interactions," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 7, pp. 3164–3173, 1992. 150

[142] M. Leva, M. Weintraub, M. Grummer, M. Pollchik, and H. H. Storch, *Fluid Flow Through Packed and Fluidized Systems*. No. 504, USA Bureau of Mines, 1951. 150

[143] A. Yu, J. Bridgwater, and A. Burbidge, "On the modelling of the packing of fine particles," *Powder Technology*, vol. 92, no. 3, pp. 185 – 194, 1997. 150

[144] E. J. R. Parteli, J. Schmidt, C. Blümel, K.-E. Wirth, W. Peukert, and T. Pöschel, "Attractive particle interaction forces and packing density of fine glass powders," *Nature Scientific Reports*, vol. 4, September 2014. 150

[145] F. A. L. Dullien, *Porous Media : Fluid Transport and Pore Structure*. San Diego, CA :Academic press, 1979. 152

[146] R. Hassanein, H. O. Meyer, A. Carminati, M. Estermann, E. Lehmann, and P. Vontobel, "Investigation of water imbibition in porous stone by thermal neutron radiography," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 39, no. 19, pp. 4284–4291, 2006. 152

[147] Y. Bernabé and A. Revil, "Pore-scale heterogeneity, energy dissipation and the transport properties of rocks," *Geophysical Research Letters*, vol. 22, no. 12, pp. 1529–1532, 1995. 153

[148] P. W. Glover, I. I. Zadjali, and K. A. Frew, "Permeability prediction from micp and nmr data using an electrokinetic approach," *GEOPHYSICS*, vol. 71, no. 4, pp. F49–F60, 2006. 153

[149] P. W. Glover and E. Walker, "Grain-size to effective pore-size transformation derived from electrokinetic theory," *GEOPHYSICS*, vol. 74, no. 1, pp. E17–E29, 2009. 153

[150] J. D. F. Ramsay and B. O. Booth, "Determination of structure in oxide sols and gels from neutron scattering and nitrogen adsorption measurements," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 79, pp. 173–184, 1983. 153

[151] G. Mason, "A model of the pore space in a random packing of equal spheres," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 35, no. 2, pp. 279 – 287, 1971. 153

[152] M. Dubé, M. Rost, and M. Alava, "Conserved dynamics and interface roughening in spontaneous imbibition : A critical overview," *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 15, pp. 691–699, June 2000. 157

[153] S. Gruener, Z. Sadjadi, H. E. Hermes, A. V. Kityk, K. Knorr, S. U. Egelhaaf, H. Rieger, and P. Huber, "Anomalous front broadening during spontaneous imbibition in a matrix with elongated pores," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, no. 26, pp. 10245–10250, 2012. 157

[154] H. Rieger, C. Thome, and Z. Sadjadi, "Meniscus arrest dominated imbibition front roughening in porous media with elongated pores," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 638, no. 1, pp. 012007 :1–11, 2015. 157

[155] T. Karppinen, *Characterizing Physical Properties of Wetting Paper by Air Coupled Ultrasound and Light*. PhD thesis, University of Helsinki, 2008. Supervised by : Professor Edward Hæggström. 162

[156] M. A. Sabino, L. Pauchard, C. Allain, P. Colonna, and D. Lourdin, "Imbibition, desiccation and mechanical deformations of zein pills in relation to their porosity," *The European Physical Journal E*, vol. 20, no. 1, pp. 29–36, 2006. 162

[157] M. Kvick, D. M. Martinez, D. R. Hewitt, and N. J. Balmforth, "Imbibition with swelling : Capillary rise in thin deformable porous media," *Phys. Rev. Fluids*, vol. 2, p. 074001, July 2017. 162

[158] E. W. S. Hagan, M. N. Charalambides, C. T. Young, T. J. S. Learner, and S. Hackney, "Tensile properties of latex paint films with TiO_2 pigment," *Mechanics of Time-Dependent Materials*, vol. 13, pp. 149–161, May 2009. 162

[159] D. M. Anderson, "Imbibition of a liquid droplet on a deformable porous substrate," *Physics of Fluids*, vol. 17, no. 8, pp. 087104 :1–22, 2005. 162

[160] A. Zadražil, F. Stepanek, and O. K. Matar, "Droplet spreading, imbibition and solidification on porous media," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 562, pp. 1–33, 2006. 162

[161] D. Brutin, ed., *Droplet Wetting and Evaporation From Pure to Complex Fluids*. Oxford : Academic Press, 2015. 162

[162] R. Picknett and R. Bexon, "The evaporation of sessile or pendant drops in still air," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 61, no. 2, pp. 336 – 350, 1977. 162

[163] B. Sobac, *Évaporation de gouttes sessiles : des fluides purs aux fluides complexes*. Thèse, Université d'Aix-Marseille, 2012. Sous la direction de David Dominique Brutin, Mécanique et Physique des Fluides. 163

[164] M. Denesuk, G. Smith, B. Zelinski, N. Kreidl, and D. Uhlmann, "Capillary penetration of liquid droplets into porous materials," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 158, no. 1, pp. 114 – 120, 1993. 163

[165] R. K. Holman, M. J. Cima, S. A. Uhland, and E. Sachs, "Spreading and infiltration of inkjet-printed polymer solution droplets on a porous substrate," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 249, pp. 432–440, 2002. 163

[166] A. Clarke, T. D. Blake, K. Carruthers, and A. Woodward, "Spreading and imbibition of liquid droplets on porous surfaces," *Langmuir*, vol. 18, pp. 2980–2984, 2002. 163

[167] S. H. Davis and L. M. Hocking, "Spreading and imbibition of viscous liquid on a porous base," *Phys. Fluids*, vol. 11, pp. 48–57, 1999. 163

[168] S. H. Davis and L. M. Hocking, "Spreading and imbibition of viscous liquid on a porous base. II," *Phys. Fluids*, vol. 12, pp. 1646–1655, 2000. 163

[169] V. M. Starov, M. G. Velarde, and C. J. Radke, *Wetting and spreading dynamics*, vol. 138. CRC press, 2007. 163

[170] M. Hilpert and A. Ben-David, "Infiltration of liquid droplets into porous media : Effects of dynamic contact angle and contact angle hysteresis," *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 35, no. 3, pp. 205 – 218, 2009. 164

[171] H. K. Navaz, B. Markicevic, A. R. Zand, Y. Sikorski, E. Chan, M. Sanders, and T. G. D'Onofrio, "Sessile droplet spread into porous substrates—determination of capillary pressure using a continuum approach," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 325, no. 2, pp. 440 – 446, 2008. 164

[172] N. Alleborn and H. Raszillier, "Spreading and sorption of a droplet on a porous substrate," *Chemical Engineering Science*, vol. 59, no. 10, pp. 2071 – 2088, 2004. 164, 171, 180, 181, 200

[173] V. M. Starov, S. A. Zhdanov, and M. G. Velarde, "Spreading of liquid drops over thick porous layers : complete wetting case," *Langmuir*, vol. 18, no. 25, pp. 9744–9750, 2002. 164

[174] A. Oko, D. M. Martinez, and A. Swerin, "Infiltration and dimensional scaling of inkjet droplets on thick isotropic porous materials," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 17, no. 2, pp. 413–422, 2014. 164

[175] G. Ahmed and M. Sellier, "Modeling the effects of absorption on spreading dynamics," *Transport in Porous Media*, vol. 112, no. 3, pp. 637–663, 2016. 164, 200

[176] H. Tan, "Absorption of picoliter droplets by thin porous substrates," *AIChE Journal*, vol. 63, no. 5, pp. 1690–1703, 2017. 164, 165, 200

[177] Z. Liu, Y. Wang, F. J. Muzzio, G. Callegari, and G. Drazer, "Capillary drop penetration method to characterize the liquid wetting of powders," *Langmuir*, vol. 33, no. 1, pp. 56–65, 2017. PMID : 27982594. 164, 200

[178] S. Ogawa and J. Nakamura, "Optically observed imbibition and drainage of wetting fluid in nanoporous vycor glass," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 32, pp. 2397–2406, December 2015. 165

[179] J. Lee, A. Radu, P. Vontobel, D. Derome, and J. Carmeliet, "Absorption of impinging water droplet in porous stones," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 471, pp. 59 – 70, 2016. 165

[180] F. Carle, *Flow motion in sessile droplets : evaporation and nanoparticles assembly*. Thèse, Université d'Aix-Marseille, 2014. Thèse de doctorat dirigée par David Dominique Brutin, Energétique. 175

[181] A. A. Noyes and W. R. Whitney, "The rate of solution of solid substances in their own solutions.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 19, no. 12, pp. 930–934, 1897. 199

[182] S. Moro, *Élaboration de matériaux poreux par agrégation et consolidation de suspensions de silices hydrophobées*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Université Paris VI, 2013. Sous la direction de Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie, Chimie, Matériaux. 199

[183] D. Lairez, "Bonnes pratiques de la diffusion de neutrons aux petits angles," *JDN*, vol. 11, pp. 43–69, 2010. 205

[184] F. Cousin, "Small angle neutron scattering," *EPJ Web of Conferences*, vol. 104, pp. 01004 :1–49, 2015. 205, 207, 214

ÉCOLE DOCTORALE
Physique en île-de-France (EDPIF)

Titre : Pénétration d'un solvant dans un gel poreux en consolidation : application à la restauration des œuvres d'art

Mots clés : Restauration des Peintures d'Art, Pénétration de solvant, Milieux Poreux, Propriétés Mécaniques et Structurales, Micro-indentation, Neutrons

Résumé : La restauration des peintures d'art consiste à restaurer la lisibilité d'une oeuvre d'art et à préserver son intégrité. La plupart des techniques consiste à déposer des solvants juste en surface afin de ne dissoudre que la couche de vernis. Cependant, les couches sous-jacentes risquent d'être endommagées par la pénétration de ces solvants, causant éventuellement un gonflement ou un craquèlement de ces dernières. Du fait de la complexité physico-chimique de la couche picturale, nous proposons d'étudier la pénétration de solvants dans un nanoporeux modèle issu du séchage contrôlé de dispersions aqueuses de nanoparticules de silice. Le séchage et la consolidation de ces dispersions colloïdales jusqu'à l'apparition de craquelures de séchage sont étudiés. La réflectivité de neutrons et la diffusion de neutrons aux petits angles permettent d'accéder à la structuration des systèmes en surface et en volume, respectivement, au cours du séchage. L'étude expérimentale des ouvertures de craquelures dues au séchage, associée à un modèle de poroélasticité que nous développons, renseigne sur les propriétés mécaniques des systèmes consolidés et du tableau « Jeanne d'Arc en prison » (1824) du peintre français Louis Crignier (1790-1824). La caractérisation du milieu poreux formé après la consolidation est réalisée par imagerie de neutrons et permet de déterminer la perméabilité et les porosités des milieux. Enfin, nous présentons la dynamique d'imprégnation d'une goutte sessile de solvant dans plusieurs milieux poreux, qui diffèrent de par leur taille de pores. Notre montage expérimental permet une quantification précise et directe des écoulements au-dessus et à l'intérieur du milieu poreux. Des mesures de propriétés mécaniques sont réalisées avant et après imprégnation par micro-indentation.

Title: Penetration of a solvent in a porous gel during drying: application to the restoration of Art works

Keywords: Restoration of Art Paintings, Solvent Penetration, Porous Media, Mechanical and Structural Properties, Micro-indentation Testing, Neutrons

Abstract: Art painting restoration aims to restore the readability of a painting and to preserve its integrity. Most of the techniques consist of depositing solvents on the surface of the painting to dissolve the varnish layer. However, the sublayers can be damaged by the penetration of the solvent, possibly resulting in swelling or cracking processes. Due to the physical and chemical complexity of the pictorial layer, we propose to study solvent penetration in model nano porous media obtained by controlled drying of aqueous silica nanoparticles dispersions. Drying and the consolidation process of these colloidal dispersions are studied until drying cracks appear. Neutron reflectivity and small angle neutron scattering provide structural information on particles near the interface between the dispersion and the air and in the bulk, respectively, during drying. The experimental study of drying cracks, associated to a poroelastic model, inform on mechanical properties of consolidated model systems and of the painting "Jeanne d'Arc en prison" (1824) by the French painter Louis Crignier (1790-1824). Characterization of the porous media obtained after consolidation is carried out with neutron imaging to determine the permeability and the porosities of the porous media. Finally, we present the dynamics of imbibition of sessile solvent drops on several porous media with different pore sizes. Our experimental set-up provides a precise and a direct quantification of the different flows outside and through the porous media. Mechanical properties are performed before and after solvent imbibition, by micro-indentation testing.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France