

Chapitre III : Caractérisation de l'écoulement des mousses dans un milieu granulaire par diffusion des neutrons aux petits angles

I.	Introduction	88
A.	Généralités sur la diffusion des neutrons aux petits angles	88
1.	Les neutrons	88
2.	L'expérience de diffusion des neutrons aux petits angles	89
a)	Principe	89
b)	Traitement des données	91
c)	Diffusion cohérente et incohérente	92
d)	Utilisation de la méthode de variation de contraste	94
e)	Lois caractéristiques	95
(i)	Domaine de Guinier	96
(ii)	Domaine intermédiaire	96
(iii)	Domaine de Porod	97
B.	Caractérisation des mousses « Bulk » par SANS	97
II.	Matériels et méthodes	102
A.	Travail préparatoire	102
1.	Milieu granulaire	102
a)	Choix du matériau	102
b)	Préparation de milieux identifiés en taille	103
(i)	Étape de broyage	103
(ii)	Étapes de tamisage et lavage	103
(iii)	Étape de séchage	104
c)	Caractéristiques géométriques des grains préparés	104
2.	Conception d'une cellule adaptée au rayonnement neutronique	106
a)	La cellule SANS	106
b)	Remplissage de la cellule et mesure de la porosité	107
3.	Détermination expérimentale de l'optimum pour le contrast matching	108
a)	Expérience	110
b)	Paramètres d'acquisition pour l'optimisation du contrast matching	111
c)	Détermination de la limite de linéarité	113
d)	Variation du facteur de Porod en fonction de la fraction H/D	115
B.	Expériences d'écoulement de mousses sous acquisitions SANS	119
1.	Choix de la formulation de tensioactifs	119
2.	Montage expérimental	120
3.	Description des expériences	121
a)	Expérience sur la ligne PAXY (LLB)	122
b)	Expérience sur la ligne D22 (ILL)	123

III. Texture de la mousse en écoulement	126
A. Analyse des spectres de diffusion	126
1. Mesures de références	126
2. Description des spectres de diffusion de la mousse en écoulement	128
3. Approche par modélisation	130
a) Diffusion incohérente	131
b) Échelle de la bulle	131
c) Échelle de la lamelle	135
d) Échelle des micelles	138
B. Influence de la qualité de la mousse sur son écoulement (Expérience LLB)	140
1. Évolution du gradient de pression	140
2. Exemple de spectres modélisés	141
3. Évolution de la saturation de gaz locale	143
4. Évolutions de la surface spécifique et de la taille moyenne des bulles	144
a) Surface spécifique moyenne des bulles	144
b) Rayon de Porod des bulles	146
(i) Régime basse qualité	146
(ii) Régime haute qualité	147
(iii) Reformation d'une mousse forte	147
C. Comportement de la mousse le long du milieu poreux (Expérience ILL)	148
1. Description de l'expérience	148
2. Modélisation des spectres de diffusion	150
3. Évolution de la saturation de gaz locale	152
4. Évolution de la taille des bulles en fonction du gradient de pression	153
5. Modèle de fragmentation des bulles	155
IV. Relation entre la géométrie du réseau poreux et la structure de la mousse	158
A. Évolution de la taille de bulle moyenne	159
1. Dans le milieu poreux C (71-112 μm)	159
2. Dans le milieu poreux D (112-150 μm)	161
B. Densités volumiques des bulles et des lamelles	162
C. Nombre de lamelles par bulle	166
V. Conclusion du troisième chapitre	168

I. Introduction

La diffusion des neutrons aux petits angles est une technique qui a l'avantage de donner des informations multi-échelles, jusqu'à trois ordres de grandeur, sur des volumes importants très supérieurs au volume élémentaire représentatif. Cette technique très utilisée en physico-chimie pour caractériser des espèces en solution est par ailleurs très peu connue et peu utilisée dans le domaine des écoulements de fluides en milieux poreux et *a fortiori* dans le domaine pétro-physique. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats issus des expériences d'écoulement de mousses dans un milieu granulaire 3D en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles. Ces expériences ont eu lieu sur grands instruments au Laboratoire de Léon Brillouin au CEA à Saclay (LLB) et à l'Institut Laue Langevin à Grenoble (ILL). Les mesures réalisées pendant l'écoulement de la mousse dans le milieu poreux ont nécessité la conception d'une cellule spécifique adaptée au rayonnement neutronique et aux techniques de diffusion. Dans ce chapitre, nous introduirons la technique de diffusion des neutrons aux petits angles puis nous présenterons le matériel et la méthodologie spécifique à cette étude expérimentale. Enfin, nous présenterons les résultats issus de cette étude pour décrire la texture de la mousse pendant son écoulement dans le milieu poreux.

A. Généralités sur la diffusion des neutrons aux petits angles

1. Les neutrons

Les neutrons sont des particules massives ($m \approx 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg) de charge électrique nulle dont la découverte expérimentale revient à James Chadwick en 1932. Les neutrons sont très utiles pour sonder des systèmes de matières molles ou condensée et ont été utilisés depuis des décennies pour déterminer la structure de la matière à des hétérogénéités allant jusqu'à l'échelle du nanomètre.

Les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes (dans le cas d'atomes non magnétiques), contrairement aux rayons X qui eux interagissent avec le cortège électronique. Du point de vue de l'absorption, ceci confère aux neutrons une grande capacité de pénétration des éléments lourds tels que le plomb, le fer ou le cuivre, en comparaison avec les rayons X qui seront fortement absorbés par ces éléments. En plus, pour une même longueur d'onde, les rayons X sont beaucoup plus énergétiques que les neutrons. Par conséquent, les neutrons sont

préférés aux rayons X lorsqu'il s'agit d'étudier des matériaux biologiques sensibles ou organiques.

Les neutrons peuvent être produits de manière continue par des réacteurs nucléaires ou en mode *pulse* par des sources à spallation. Aujourd'hui les technologies utilisées dans les réacteurs nucléaires à flux continu sont arrivés à maturité, et on s'attend à peu d'amélioration du flux de neutrons par cette méthode. Les sources à spallation sont en revanche en développement dans le monde car elles permettent d'atteindre des flux plus élevés que ceux des réacteurs nucléaires en contrôlant plus facilement le système d'évacuation de chaleur. Elles seront certainement de plus en plus utilisées dans le futur et apporteront certainement de nouveaux éclairages sur la dynamique de la matière molle.

2. L'expérience de diffusion des neutrons aux petits angles

a) Principe

La technique de diffusion des neutrons aux petits angles est utilisée pour déterminer les grandeurs moyennes qui caractérisent la taille et la forme des objets ainsi que leurs interactions. Elle permet d'étudier l'organisation en volume de ces systèmes, mais aussi en couches minces, sur des couches adsorbées ou greffées et même dans des milieux confinés [108].

L'expérience de diffusion des neutrons aux petits angles consiste à envoyer un faisceau de neutrons de faible divergence incidente, de longueur d'onde λ (et vecteur d'onde \vec{k}_i), sur l'échantillon à étudier (c. Figure 51). Une partie du rayonnement change de direction de propagation : c'est le phénomène de diffusion. Une autre partie du rayonnement est transmise. Dans les deux cas, le rayonnement est en partie absorbé par l'échantillon. On mesure grâce à un détecteur 2D la variation d'intensité diffusée $I(q)$ en fonction d'un vecteur d'onde \vec{q} . Ce dernier est défini par la différence entre le vecteur du rayon incident \vec{k}_i et le vecteur du rayon diffusé \vec{k}_d selon la formule suivante :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (\text{III.1})$$

Ainsi, l'angle de diffusion θ est relié à la norme q du vecteur \vec{q} par la loi géométrique :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (\text{III.2})$$

La diffusion est généralement générée par un échantillon qui possède un certain volume V . On peut associer à chaque élément de ce volume de matière, une intensité diffusée dI dans la direction \vec{q} et dans l'angle solide $d\Omega$, par la relation suivante :

$$dI \sim \frac{d\sigma_s}{d\Omega} d\Omega \quad (\text{III.3})$$

Où $\frac{d\sigma_s}{d\Omega}$ est la section efficace différentielle de diffusion qui dépend de l'angle de diffusion 2θ . Cette section efficace contient l'information sur les inhomogénéités qui vont diffuser et la manière dont elles sont distribuées dans l'échantillon. La section efficace a pour unité le barn (où 1 barn = 10^{-24} cm²). La section efficace totale qui rend compte de la diffusion dans tout l'espace se définit alors par l'intégrale sur tous les angles solides :

$$\sigma_s = \int \frac{d\sigma_s}{d\Omega} d\Omega \quad (\text{III.4})$$

En tenant compte du nombre d'éléments diffuseurs par unité de volume $\frac{N}{V}$, on peut définir une section efficace macroscopique Σ_s reliée à σ_s par [109] :

$$\Sigma_s = \left(\frac{N}{V}\right) \sigma_s \quad (\text{III.5})$$

Où Σ_s s'exprime en cm⁻¹. Les données SANS sont souvent représentées par la différentielle de cette section efficace macroscopique « absolue », en tenant compte de l'intensité transmise par le faisceau vide (sans échantillon) I_0 , de la transmission de l'échantillon T et de son épaisseur d . Ainsi, l'intensité de diffusion mesurée peut être exprimée (en cm⁻¹) par [109] :

$$I(q)(\text{cm}^{-1}) = I_0 T d \frac{d\Sigma_s}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (\text{III.6})$$

Où $\frac{d\Sigma_s}{d\Omega}$ la section efficace macroscopique de diffusion et $\Delta\Omega$, l'angle solide défini par la surface d'une cellule du détecteur et la distance échantillon-détecteur.

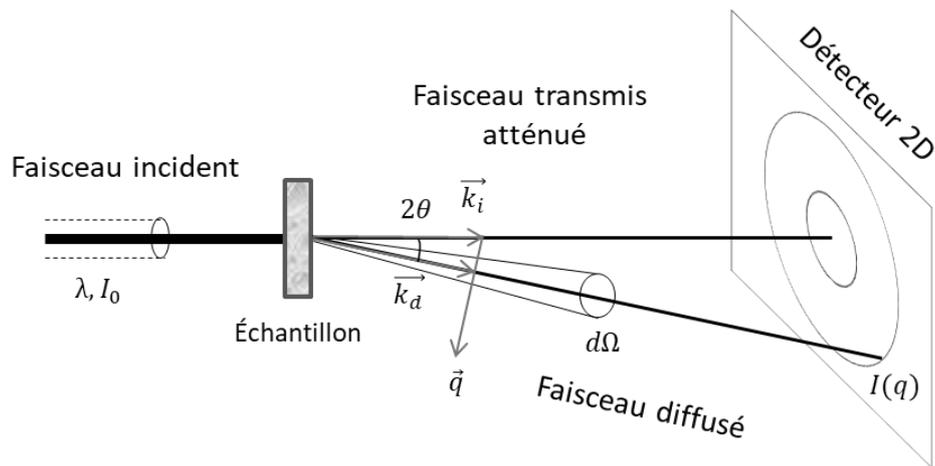


Figure 51 : Représentation schématique d'une expérience de diffusion des neutrons aux petits angles.

Par ailleurs, \vec{q} est dénommé vecteur de diffusion, et son module a la dimension de l'inverse d'une longueur (\AA^{-1}). Le module du vecteur de diffusion q agit simplement comme une loupe qui permet de déterminer la structure d'un objet à l'échelle q^{-1} , échelle que l'on peut faire varier facilement sur 2 ou 3 ordres de grandeurs. Généralement, avec cette technique on sonde les hétérogénéités de la matière allant de 1 nm (10\AA) à 100 nm (1000\AA) avec des modules de vecteurs d'ondes q typiquement entre 10^{-3}\AA^{-1} et 0.6\AA^{-1} [110].

b) Traitement des données

A l'issue d'une seule mesure SANS, on obtient une figure de diffusion sur le détecteur 2D qui ressemble à celle représentée sur la Figure 52.a. Le détecteur de taille minimum de $64 \times 64\text{ cm}^2$ est composé d'un gaz qui permet de convertir les neutrons en rayons γ détectables par effet photoélectrique. Le détecteur est une grille de pixels dont la taille vaut $0.5 \times 0.5\text{ cm}^2$ ou $1 \times 1\text{ cm}^2$ selon les instruments. D'autres types de détecteurs de type annulaire existent (comme sur l'instrument PACE au LLB). Afin de détecter le faisceau diffusé seulement, on met un cache de 3 ou 4 cm à l'endroit où le faisceau direct est transmis, afin d'absorber ce dernier. Lorsqu'on veut réaliser des mesures du faisceau vide ou des mesures de transmission, on enlève le cache.

Le signal de diffusion de l'échantillon doit être corrigé car il existe différents signaux qui contribuent à cette diffusion et qui sont indépendants de l'échantillon. Ces contributions sont soustraites au signal de diffusion de l'échantillon : La diffusion du témoin, la diffusion du faisceau vide et la diffusion de la cellule contenant l'échantillon (le contenant). Par

exemple, dans le cas de particules colloïdales en suspension, le témoin est le solvant. Lorsque l'échantillon (par exemple un solide) n'est pas placé dans un contenant, seul le faisceau vide est soustrait.

Le passage de la Figure 52.a en 2D au spectre 1D sur la Figure 52.b, est réalisé à travers une opération de moyenne radiale. Chaque élément annulaire correspond à un point sur le spectre de la Figure 52.b. Il faut noter que dans ce cas, la diffusion est isotrope. Une mesure définit alors une gamme de q et est moyennée sur la taille du faisceau qui est souvent de l'ordre de 1 cm^2 . On obtient alors une mesure statistique moyenne sur un volume sondé relativement important (Généralement l'épaisseur ne dépasse pas quelques millimètres) ce qui est un des avantages de la technique de diffusion. En revanche, les flux de neutrons faibles (en moyenne 10^7 neutrons/cm²/s) imposent souvent un temps d'acquisition relativement long (de quelques minutes) et donc une résolution temporelle limitée, surtout pour des phénomènes dynamiques.

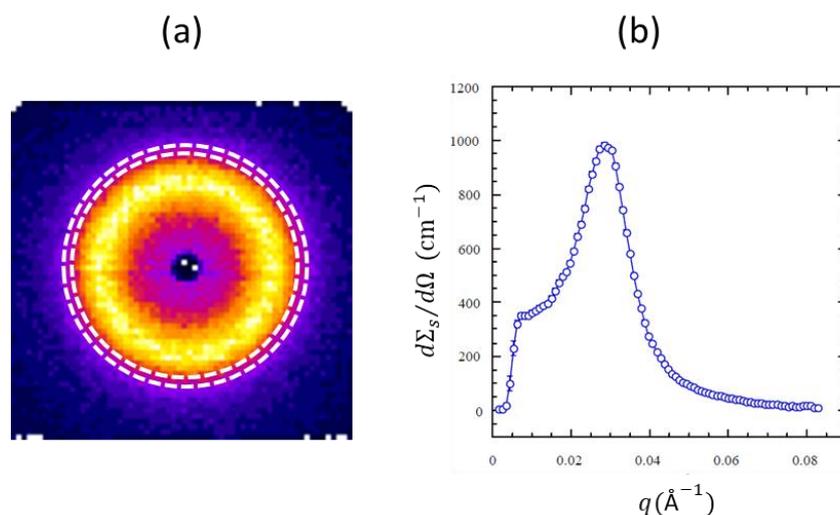


Figure 52 : (a) Exemple d'une figure de diffusion et (b) spectre de diffusion associé.

c) Diffusion cohérente et incohérente

On caractérise la probabilité de diffusion d'un neutron par un atome, par une longueur de diffusion notée b . La valeur de b est différente non seulement d'un atome à l'autre mais aussi d'un isotope à l'autre. Ceci est attribué au fait que la section efficace de diffusion varie de manière non linéaire en fonction du nombre atomique, contrairement aux rayons X. Ainsi la longueur de diffusion de l'hydrogène ($-3.74 \cdot 10^{-15} \text{ m}$) est très différente de celle du deutérium ($6.67 \cdot 10^{-15} \text{ m}$). Toutefois, les échelles sondées avec la diffusion aux petits angles

sont plus grandes que l'échelle atomique et les longueurs de diffusion sont généralement moyennées. Pour cela, on définit pour un volume V représentatif d'une phase où les propriétés de diffusion de la matière ne varient pas, une densité de longueur de diffusion neutronique moyenne \overline{SLD} (*Scattering length density*) par la formule suivante [110] :

$$\overline{SLD} = \frac{1}{V} \sum_i n_i b_i \quad (\text{III.7})$$

Où n_i et b_i représentent le nombre d'atomes et la longueur de diffusion de l'atome de type i .

Lorsque les neutrons interagissent avec des atomes, il se produit une diffusion qui peut être cohérente ou incohérente. La diffusion cohérente dépend de q et contient l'information sur la structure du système étudié. La diffusion incohérente est indépendante de q et donne lieu à un bruit de fond plat. La diffusion cohérente est plus importante que la diffusion incohérente pour la plupart des atomes sauf dans le cas de l'hydrogène. Ce dernier contribue à 97% à la diffusion par diffusion incohérente. Souvent, on s'affranchit du signal de l'intensité incohérente en le soustrayant de la partie du signal de l'intensité cohérente. Ainsi de manière générale, on peut décrire l'intensité diffusée par l'échantillon de la manière suivante [111] :

$$I(q)_{mesurée} = I(q)_{coh} + I_{inc} \quad (\text{III.8})$$

Où $I(q)_{coh}$ et I_{inc} représentent le signal de la diffusion cohérente et le signal de la diffusion incohérente, respectivement.

La technique de diffusion des neutrons aux petits angles est très bien adaptée lorsque l'échantillon est constitué de deux phases uniquement. Par exemple des particules polymériques dans un solvant [108], ou des micelles de tensioactif dans une solution [112, 113]. L'intensité diffusée est proportionnelle à la différence des densités des longueurs de diffusion neutroniques entre les deux phases présentes, au carré, noté $\Delta(\overline{SLD})^2$. Le terme $\Delta(\overline{SLD})$ traduit l'écart de la densité de longueur de diffusion et est appelé contraste. Dans le cas d'un système à deux phases³ (des particules notées p dans un solvant par exemple),

³ Il s'agit ici de donner un exemple. Le lecteur peut se référer à différents ouvrages [108, 110, 114, 115] pour une description plus détaillée sur la théorie de la diffusion du rayonnement

l'intensité de diffusion est proportionnelle au carré de la différence entre les densités de longueurs de diffusion neutroniques des particules et du solvant et s'écrit comme [114] :

$$I(q) = \Phi_p v_p \Delta(\overline{SLD})^2 S(q) P(q) \quad (\text{III.9})$$

Où Φ_p est la fraction volumique des particules/diffuseurs présents en solution, v_p le volume élémentaire de la particule p. $P(q)$ est le facteur de forme du diffuseur qui décrit sa géométrie et sa taille. Notons que lorsque $q \rightarrow 0$, $P(q) \rightarrow 1$. Le facteur de structure $S(q)$ est un terme qui décrit l'interaction entre les différents diffuseurs. Il s'agit d'une fonction oscillante qui tend vers 1 lorsqu'il y'a absence d'interactions ou pour des solutions diluées.

D'après la formule (III.9), on déduit que la probabilité de diffusion d'un neutron représentée par l'intensité diffusée dépend de la taille des particules, de leur fraction volumique et du terme de contraste. Plus la taille des particules ou leur concentration est élevée, plus l'intensité diffusée est grande. De la même manière, plus le contraste entre les constituants est grand plus la probabilité de diffuser est grande. En revanche, un signal de diffusion très fort n'est pas forcément une bonne chose, car des phénomènes de multidiffusion peuvent apparaître, c'est à dire la diffusion d'un neutron plusieurs fois dans l'échantillon. Pour éviter ce problème, il est souvent recommandé de réduire l'épaisseur de l'échantillon, car la probabilité de diffusion de neutrons est proportionnelle au trajet optique, ou de réduire au mieux le contraste entre les éléments diffuseurs. On peut aussi penser à réduire la taille des particules v_p ou leur fraction volumique Φ_p , mais souvent en pratique, cela n'est pas possible car ce sont les paramètres qu'on voudrait mesurer à travers l'analyse des échantillons.

d) Utilisation de la méthode de variation de contraste

Le principe de la méthode de variation de contraste repose sur le remplacement d'un noyau par l'un de ses isotopes. L'objectif est de pouvoir observer la structure d'un seul objet au milieu des autres en effaçant un des contrastes en particulier. Souvent, il s'agit d'utiliser du deutérium D à la place de l'hydrogène H [108]. L'un des avantages d'utiliser le deutérium réside dans sa longueur de diffusion neutronique qui est très différente de celle de l'hydrogène.

Rappelons que la SLD d'un mélange binaire d'eau hydrogénée et d'eau deutérée par exemple est définie par la somme des densités de longueur de diffusion neutronique de chaque constituant ou phase, SLD_i , pondérée par sa fraction volumique Φ_i :

$$SLD_{mel} = \Phi_H SLD_H + (1 - \Phi_H) SLD_D \quad (\text{III.10})$$

Où SLD_H et SLD_D représentent les densités de longueur de diffusion de H_2O et de D_2O respectivement. Comme la fraction volumique de l'eau hydrogénée Φ_H varie entre 0 et 1, il est possible de faire varier $SLD_{mélange}$ entre SLD_H et SLD_D . Pour une entité se trouvant dans un mélange formé d'eau hydrogénée H_2O et d'eau deutérée D_2O , et dont la longueur de diffusion neutronique se trouve entre celle de H_2O et de D_2O , il est possible de trouver la fraction volumique Φ_V^* qui permet de « matcher » le mélange à ce constituant, de telle sorte que :

$$SLD_{mel} = SLD_{constituant} \quad (\text{III.11})$$

C'est la technique de « *contrast matching* ». La détermination de Φ_V^* est faite par calcul à travers les valeurs tabulées des densités de longueur de diffusion neutronique et des volumes molaires [116] si l'on connaît $SLD_{constituant}$. Ou expérimentalement si l'on peut faire varier la fraction volumique d'une espèce dans le solvant et mesurer la fraction volumique qui annule l'intensité de diffusion du mélange binaire solvant-espèce [108].

e) Lois caractéristiques

Selon le vecteur de diffusion, la courbe de diffusion aux petits angles possède une forme caractéristique qui peut être divisée en trois parties. Les domaines de q associés à ces parties sont représentées sur la Figure 53. Chaque domaine peut être représenté par une loi qui simplifie l'expression générale de l'intensité diffusée.

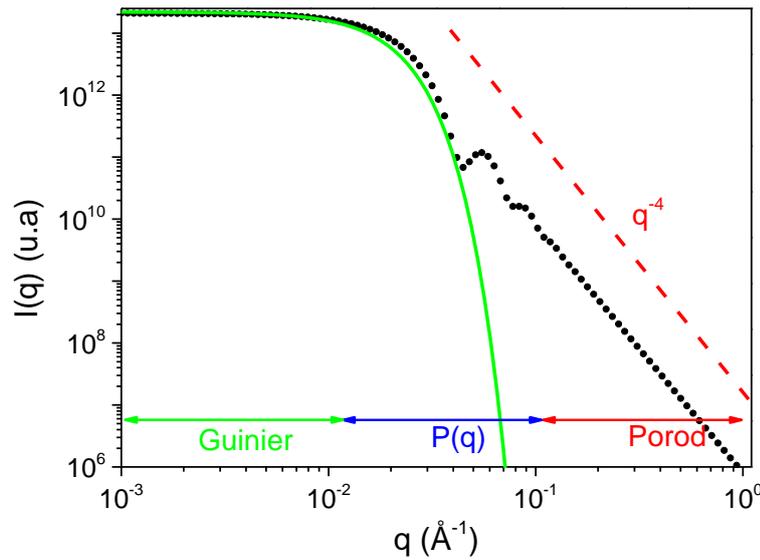


Figure 53 : Spectre de diffusion simulé d'une solution de sphères polydisperses ($s = 0.1$) de rayon moyen 100 \AA . Les trois domaines de q sont indiqués de manière approximative.

(i) Domaine de Guinier

Ce domaine concerne les très petites valeurs de q et permet de caractériser la taille des particules diluées en solution. Ceci nécessite de sonder des échelles de taille plus grandes que la taille caractéristique des particules ($qR_g \ll 1$). Dans ce cas, l'intensité diffusée peut être exprimée par la loi de Guinier [114] :

$$I(q) \approx I(0) \left[1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots \right] \approx I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (\text{III.12})$$

Avec

$$I(0) = \Phi_p v_p \Delta(\overline{SLD})^2 \quad (\text{III.13})$$

Où R_g est le rayon de giration de la particule, qui renferme une information sur la taille et la géométrie des particules. Il est relié de manière plus ou moins complexe aux paramètres géométriques définissant la forme de la particule et il suffit de tracer $\ln(I(q))$ en fonction de q^2 pour pouvoir le mesurer.

(ii) Domaine intermédiaire

Le domaine intermédiaire est sensible à la forme des particules et est régi par le facteur de forme $P(q)$ des particules.

(iii) Domaine de Porod

Pour ce domaine, les valeurs de q sont suffisamment grandes pour observer des distances petites par rapport à la taille de la particule. Ce domaine est caractéristique de l'interface entre la particule et le solvant. Lorsque l'interface est bien définie, l'intensité diffusée obéit à la loi de Porod où on observe une décroissance en q^{-4} :

$$I(q \rightarrow \infty) = \frac{A}{q^4} \quad (\text{III.14})$$

Avec

$$A = 2\pi\Delta(\overline{SLD})^2 \frac{S}{V} \quad (\text{III.15})$$

A est nommé facteur de Porod. Le tracé de $q^4 I(q)$ en fonction de q permet de voir un palier égal à $2\pi\Delta(\overline{SLD})^2 \frac{S}{V}$, d'où on obtient la surface spécifique volumique $\frac{S}{V}$ qui décrit la somme des surfaces de toutes les particules par unité de volume. Pour des particules sphériques de rayon R et de fraction volumique Φ_p , on peut écrire la surface spécifique à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{S}{V} = \frac{3\Phi_p}{R} \quad (\text{III.16})$$

B. Caractérisation des mousses « Bulk » par SANS

Les mousses bulk représentent un cas particulier de milieux dispersés pour lequel la technique de diffusion des neutrons aux petits angles se révèle efficace pour sonder la taille des bulles et des films liquides [117–119]. Il s'agit d'ailleurs de la seule méthode optique capable de réaliser des mesures *in situ* pour décrire la structure de la mousse [118].

En effet, en exploitant la grande sensibilité des neutrons à l'hydrogène et aux interfaces gaz/liquide grâce à la différence entre la densité de longueur de diffusion neutronique entre le gaz et la phase aqueuse formée d'eau deutérée ($\Delta SLD_{D_2O/air} = 6.345 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), la structure de la mousse peut effectivement donner un signal de diffusion

qui varie en fonction de la géométrie et de la composition des deux phases (fractions liquide et gaz) qui forment la mousse [118].

Axelos et al., [117] ont réalisé des expériences de SANS sur une mousse générée en injectant du gaz dans une solution de tensioactifs de *Sodium Dodecyl Sulfate* deutéré (ou SDS-d). Ils ont ainsi étudié le régime stationnaire par un bullage constant du gaz dans la solution, et le régime de drainage libre en arrêtant l'injection. Ils ont montré que l'intensité diffusée variait comme q^{-4} dans la gamme des q relativement faibles ($6 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) (cf. Figure 54.a), et que cette décroissance pouvait être interprétée en terme de loi de Porod [108] et donner le rayon moyen des bulles aussi bien dans le cas d'une mousse humide que dans le cas d'une mousse sèche, sous l'hypothèse d'une géométrie sphérique pour les bulles. Pour la mousse humide, ils observent aussi le signal des micelles sous la forme d'un pic qui apparaît à grands q vers 0.1 \AA^{-1} . Ce dernier est atténué en diminuant la concentration de tensioactifs. Pour les très grandes valeurs de q , ils ont remarqué une deuxième décroissance en q^{-4} . Dans le cas d'une mousse sèche, Ils ont aussi observé un pic qui apparaît à un q intermédiaire vers 0.01 \AA^{-1} . En même temps, il apparaissait sur le détecteur des pics d'une intensité qui varie radialement (cf. Figure 54.b). Ils ont attribué la forme de ce signal aux phénomènes de réflectivités sur les films.

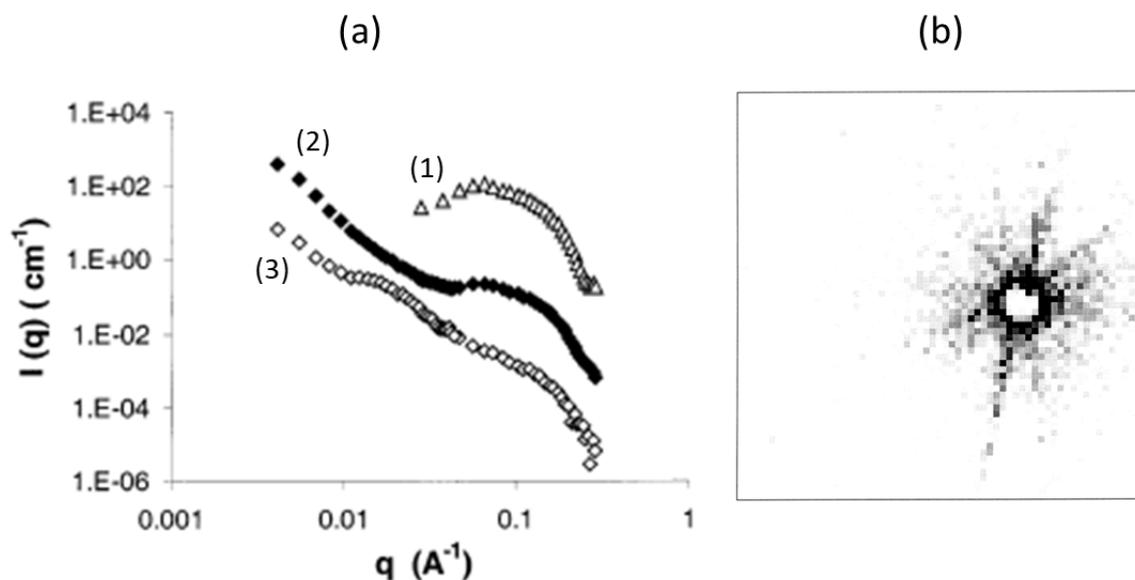


Figure 54 : (a) Signal d'intensité diffusée par les micelles de SDS (1), mousse à l'état stationnaire durant le bullage (2) et mousse pendant le drainage (3) (modifié de [117]).

(b) Image de l'intensité mesurée sur un détecteur 2D pour une mousse très sèche. Les pics sont très visibles. (modifié de [117]).

Mikhailovskaya et al., [118] ont cherché à donner une interprétation générale aux intensités diffusées par une mousse *Bulk* à l'issue d'une expérience de SANS. Ils affirment qu'une multitude d'interactions existent entre le faisceau de neutrons et les interfaces des objets qui constituent la mousse (cf. Figure 56.b). Ces interactions peuvent rendre compte de phénomènes de diffusion ou de réflexion/réfraction sur les interfaces plates des films, si toutefois ces films existent. Notons que la mousse est formée de plusieurs interfaces de géométrie et structure variables. Selon que ces interfaces font partie d'un film fin (les lamelles typiquement) ou de surfaces libres (autour des bords de Plateau), le résultat du signal de diffusion n'est pas le même. En effet, on peut distinguer globalement deux types d'événements différents lorsque le rayon de neutrons arrive sur un élément de volume de la mousse (cf. Figure 56) :

- Les neutrons sont réfléchis par les interfaces air/liquide (cas (i)). Plus l'angle d'incidence est petit, plus la réflectivité est grande. Par conséquent, le phénomène de réflectivité est important en présence de surfaces plates et orientées de films liquides, comme dans le cas d'une mousse sèche. En revanche, ce phénomène est atténué lorsqu'on est en présence d'interfaces incurvées formées entre les bords de Plateau et les bulles, typiquement dans le cas d'une mousse humide.
- Les neutrons non réfléchis (i.e réfractés) sont diffusés par les (ii) films fins de liquide, par (iii) les interfaces libres (bords de Plateau) et par (iv) les objets présents dans la phase liquide (les micelles en particulier).

La diffusion et la réflexion par les films liquides fins sont difficilement dissociables à travers la seule étude des intensités diffusées. En effet, la deuxième décroissance en q^{-4} observée par Axelos et al., [117] (aux grands angles θ) et qui traduit un deuxième signal de Porod est en réalité une autre écriture de la loi de la réflectivité de Fresnel. Cette dernière s'applique lorsqu'on dépasse un certain angle d'incidence critique θ_c . Une partie du faisceau est alors réfractée puis réfléchi par le deuxième dioptré du film liquide (cf. Figure 55).

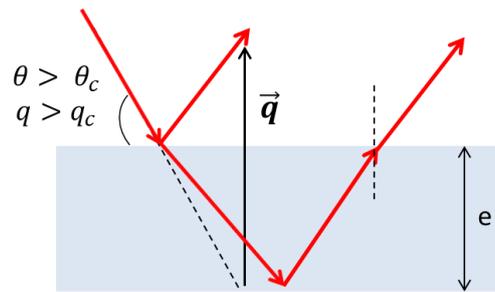


Figure 55 : Schéma de principe de réflectivité de Fresnel du faisceau de neutrons sur les films de mousse.

Les multiples réflexions sur les différentes interfaces plates des films liquides peuvent produire des interférences constructives, qu'on appelle les franges de Kiessig et qui se traduisent par des oscillations (d'où les deux signaux de Porod) au niveau du signal d'intensité [120]. La largeur du pic (ou la période) serait reliée à l'épaisseur du film par la relation suivante :

$$e = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (\text{III.17})$$

Où e est l'épaisseur du film et Δq la période d'oscillation. En réalité, les films liquides ne sont jamais infiniment plat et possède une certaine courbure. A cause de ces courbures, la réflexion sur les films génère des « *spikes* » sur le détecteur 2D (cf. Figure 54.b) [118].

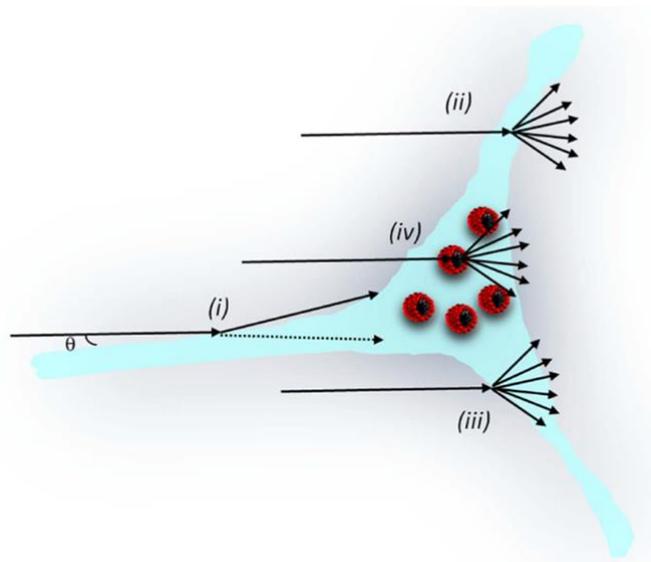


Figure 56 : (a) Signal d'intensité diffusée par les micelles de SDS (1), mousse à l'état stationnaire durant le bullage (2) et mousse pendant le drainage (3) (modifié de [117]).

(b) Schéma des interactions du faisceau avec la mousse : (i) réflexion du rayon par un film , (ii) diffusion issue des interfaces liquide/gaz au niveau des films liquides fins, (iii) diffusion des interfaces air/liquide au niveau des bords de Plateau, (iv) diffusion des micelles au sein du liquide [118].

II. Matériels et méthodes

Afin de pouvoir sonder la mousse dans des milieux poreux, il est nécessaire de bien choisir à la fois la matière solide qui sera utilisée pour former le milieu poreux et les fluides qui seront utilisés pour former la mousse *in situ*.

A. Travail préparatoire

1. Milieu granulaire

a) Choix du matériau

En diffusion des neutrons aux petits angles, on doit de préférence se ramener à un système constitué de deux densités de longueurs de diffusion pour pouvoir en caractériser les interfaces. L'utilisation d'un milieu poreux naturel (roche) est à éviter car sa composition minérale est rarement homogène. Un grès par exemple est majoritairement constitué de quartz mais contient aussi des traces d'autres minéraux comme les argiles, des feldspaths ou des oxydes. Il est donc préférable de travailler sur des milieux granulaires synthétiques réalisés à partir de matériaux purs. En plus, travailler avec des milieux poreux naturels nécessite le développement de cellules type « Hassler » avec des gaines de confinement qui ne diffusent pas les neutrons et qui résistent aux grandes pressions. Il est difficile de trouver de tels types de matériaux.

La silice fondue i.e amorphe (SiO_2 sous sa forme générique) est un matériau produit par fusion de la silice cristalline (quartz) à haute température. Ce matériau est adapté aux mesures SANS car il présente une densité volumique homogène et une faible absorption des neutrons (coefficient de transmission = 0.97 pour une épaisseur de 1mm) et surtout, il ne diffuse pas les neutrons car il est homogène à petite échelle. La silice fondue utilisée ici est fournie par Dupré Minerals avec une pureté garantie dépassant 99.8%.

La densité structurale mesurée à l'aide de la technique du pycnomètre (cf. Annexe F) donne une valeur de 2.23 g/cm^3 qui est très proche de la valeur théorique donnée dans la littérature et qui est de 2.196 g/cm^3 [121].

b) Préparation de milieux identifiés en taille

Afin d'obtenir des milieux poreux bien identifiés, les grains de silice ont été broyés et tamisés. Différentes classes granulométriques ont été séparées et contrôlées par microtomographie X.

(i) Étape de broyage

La silice est broyée par broyage planétaire, une catégorie de broyage à haute énergie. La machine utilisée pour cette opération est un équipement FRITSCH. Le procédé consiste à mettre les grains dans un récipient contenant des billes en oxyde de zirconium. Ensuite, le récipient est mis sous rotation rapide afin que les billes s'entrechoquent et cassent les grains.

(ii) Étapes de tamisage et lavage

Quatre distributions granulométriques (cf. Tableau 7), ont été choisies afin de générer des milieux poreux différents dans la cellule d'écoulement qui contiendra un empilement de ces grains. Le tamisage est réalisé à l'aide d'une tamiseuse à vibrations haute fréquence dans laquelle on a superposé différents tamis de tailles de mailles croissantes de bas en haut : 32 μm , 45 μm , 71 μm , 112 μm et 150 μm . Le tamisage dure au moins une heure. La silice est récupérée et le tamisage est répété au moins dix fois. A la fin, on récupère les grains dans chaque tamis et on les répartit par petites fractions dans des flacons puis on les lave à l'eau milli-Q à plusieurs reprises. L'étape de lavage consiste à ajouter de l'eau aux grains, agiter le flacon et éliminer, après sédimentation, les particules fines dans le surnageant en pipetant à l'aide d'une micropipette. Le lavage est répétée plus d'une dizaine de fois.

Nom granulométrie	Tailles cibles
A	32-45 μm
B	45-71 μm
C	71-112 μm
D	112-150 μm

Tableau 7 : Récapitulatif des lots de grains de silices préparées.

(iii) Étape de séchage

Les grains lavés sont mis dans des flacons en verre et séchés à l'étuve à 120°C pendant 48h.

c) Caractéristiques géométriques des grains préparés

La Figure 57 présente une micro-tomographie 3D réalisée sur une cellule SANS remplie de grains (taille de pixel égale à 1.1 μm) : à gauche, une représentation 3D en niveaux de gris, à droite une image 3D dans laquelle les grains ont été isolés et labellisés. Une fois les grains isolés, on peut faire une analyse statistique des caractéristiques des grains : calculer la surface et le volume de chaque grain, le diamètre équivalent des grains, leur surface spécifique et leur sphéricité (ces différents paramètres sont détaillés en Annexe G). Ces mesures ont été répétées pour les différents lots de grains préparés. Les volumes présentés sur la Figure 58 concernent la granulométrie D (112-150 μm). Les résultats pour les autres granulométries sont présentés en Annexe H.

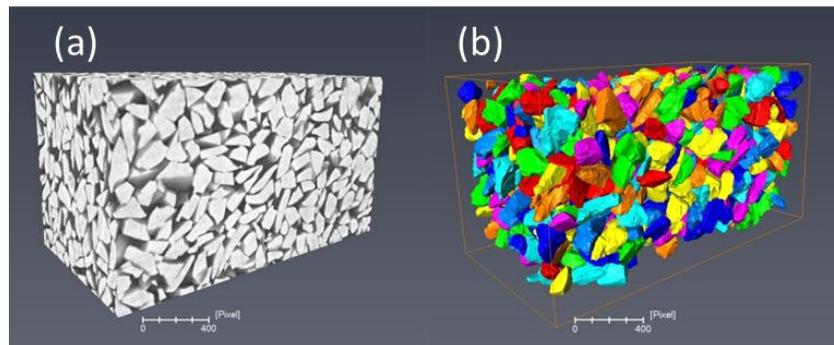


Figure 57 : (a) Image 3D des grains de silice et (b) reconstruction de la surface des grains après segmentation et séparation des grains. Taille pixel = 1.1 μm . Taille du volume = 1000 x 1000 x 1850 pixels³.

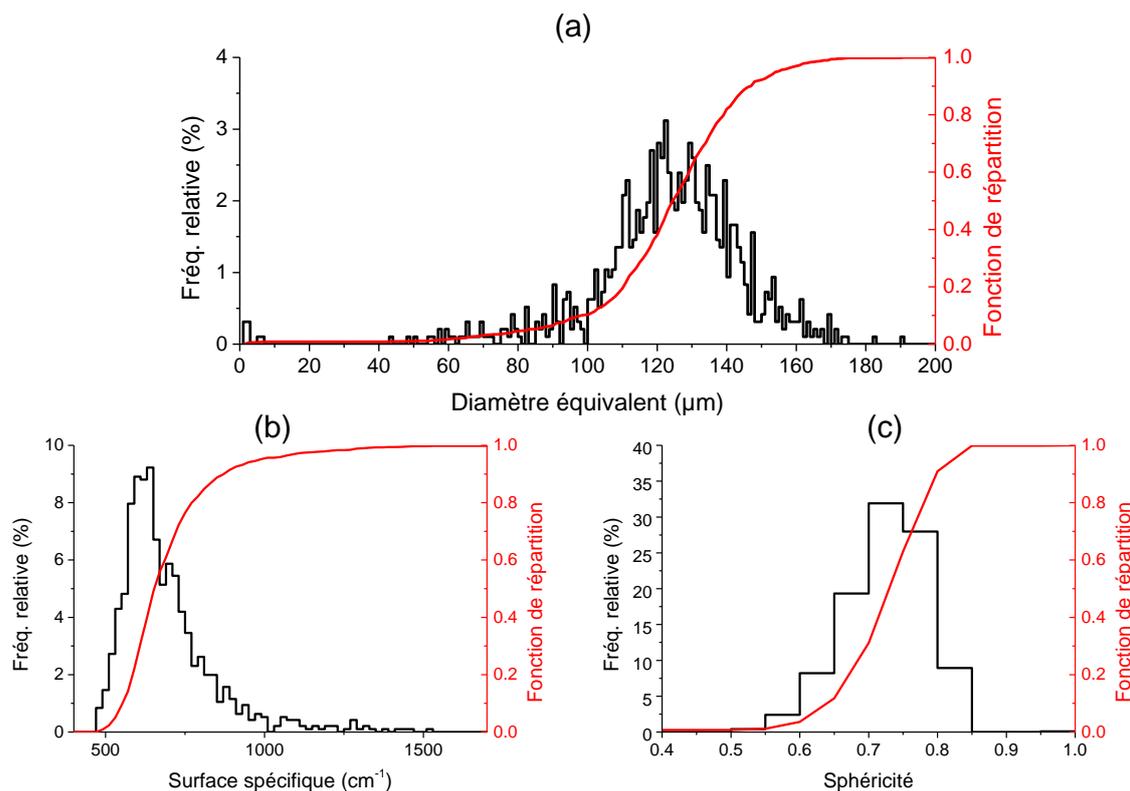


Figure 58 : Caractéristiques géométriques issues du traitement des images de μ -tomographie X sur les grains pour la granulométrie D (112-150) : Distribution statistique du (a) diamètre équivalent, (b) de la surface spécifique et (c) de la sphéricité.

On remarque que les diamètres équivalents des grains présentent une statistique proche d'une distribution gaussienne (cf. Figure 58.a). Pour cette granulométrie, la majeure partie des grains ont une taille qui se situe entre 112 et 150 μm ce qui correspond à la cible visée par tamisage (cf. Figure 58). On note que la distribution est un peu plus étalée autour de cette gamme-là. Les tailles qui s'en écartent peuvent s'expliquer par une séparation imparfaite des grains lors du traitement d'image, en particulier par la présence de quelques doublets visibles sur l'image (diamètre équivalent multiplié par un facteur racine cubique de 2 soit 1.25 qui conduit à un léger épaulement de la distribution entre 140 à 190 microns mais qui n'a aucune réalité physique). De même, une séparation trop poussée peut conduire à une population de petits grains sans réalité physique.

Les valeurs moyennes arithmétiques et les médianes du diamètre équivalent de grains, de la surface spécifique et de la sphéricité sont présentées dans le Tableau 8 ci-dessous. On remarque que les valeurs moyennes en diamètre équivalent tendent vers les valeurs définies par le tamis inférieur et ceci est d'autant plus vrai qu'on va vers des granulométries de petites

tailles (par exemple, la granulométrie B présente un diamètre équivalent moyen de 45 μm pour une distribution visée entre 45 et 71 μm). Ceci serait dû à la forme allongée des grains qui arrivent à traverser les pores du tamis (on remarque une sphéricité moyenne de 0.7), ce qui a pour conséquence de décaler la distribution vers les petites tailles et d'avoir une distribution plus large que les bornes définies par les tamis. Par ailleurs, et comme attendu, la surface spécifique qui définit le rapport de la surface totale des grains sur le volume étudié, augmente lorsqu'on va vers des petites granulométries.

Granulométrie	Diamètre équivalent (μm)		Surface spécifique (cm^{-1})		Sphéricité	
	Moyenne	Médiane	Moyenne	Médiane	Moyenne	Médiane
A (32-45 μm)	37	36	2774	2591	0.6	0.6
B (45-71 μm)	45	46	2561	1885	0.7	0.7
C (71-112 μm)	80	78	960	1008	0.7	0.8
D (112-150 μm)	123	124	860	654	0.7	0.7

Tableau 8 : Caractéristiques géométriques moyennes et médianes des grains pour les différentes granulométries.

2. Conception d'une cellule adaptée au rayonnement neutronique

a) La cellule SANS

La composition et le dimensionnement de la cellule sont des paramètres importants pour réussir une expérience de diffusion des neutrons aux petits angles. En effet, l'épaisseur de la matière traversée par faisceau doit être suffisamment grande pour maximiser le nombre de neutrons diffusés et assurer une bonne représentativité de la mesure, mais pas trop grande pour éviter une trop forte atténuation du faisceau et surtout éviter des diffusions multiples.

La cellule d'écoulement « cellule SANS » est présentée sur la Figure 59. Elle consiste en un tube central de silice fondue de 3 mm d'épaisseur et de 4.2 mm de diamètre interne. Le choix de ce diamètre impose de réduire le diamètre du faisceau incident de neutrons à une valeur de 0.4 cm. Ce dernier est habituellement de l'ordre de 1 cm^2 . Par conséquent, un soin particulier doit être apporté au centrage de la cellule face au faisceau de neutrons et un temps de comptage plus grand est nécessaire pour optimiser l'acquisition. La longueur de la cellule est comprise entre 64 et 130 mm avec des embouts en PEEK en entrée (où peuvent s'insérer les clapets anti-retours comme pour la cellule Hassler (cf. Chapitre1)) et en sortie. Deux

piquages transversaux permettent d'insérer des connecteurs à l'entrée et à la sortie de la cellule pour réaliser des mesures de pression. Pour éviter que les grains ne bouchent les canaux d'écoulement, on utilise un tissu en nylon perméable et très fin de la marque SEFARNITEX®, avec une taille de maille calibrée de 15 μm . Cette cellule a été conçue pour travailler jusqu'à une pression limite de 30 bars.

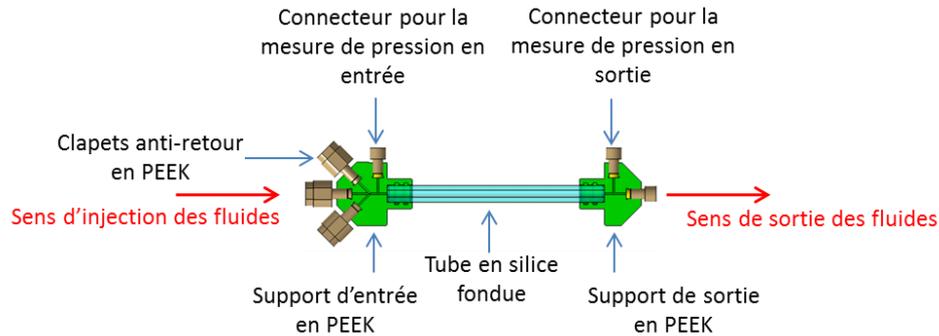


Figure 59 : Cellule d'écoulement utilisée pour les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles.

b) Remplissage de la cellule et mesure de la porosité

La cellule est tenue verticalement lors du remplissage avec les grains. Ces derniers sont ajoutés en petites fractions puis tassés à l'aide d'une tige en verre. A chaque ajout, on fait vibrer la cellule pour améliorer la sédimentation des grains et leur répartition. La Figure 60 montre une photo de l'étape de préparation du milieu poreux.



Figure 60 : Remplissage de la cellule avec les grains de silice.

La mesure de la porosité est réalisée par pesée en considérant le tube vide et le tube rempli d'un empilement de grains :

$$\Phi = 1 - \frac{m_g}{V_{tu}d_g} \quad (\text{III.18})$$

Où V_{tu} est le volume du tube, m_g la masse des grains qui remplissent le tube et d_g la densité de grains.

3. Détermination expérimentale de l'optimum pour le contrast matching

L'utilisation de la technique de *contrast matching* dans le cas des écoulements en milieux poreux n'est pas classique. Des études SANS sur des milieux poreux ont été réalisées par le passé mais dans des cas statiques où on s'intéressait à la mesure de la porosité [122][123] ou plus récemment dans une étude de mélanges de liquides confinés [124]. D'autres études SANS ont été réalisées sur les écoulements de fluides dans des puces microfluidiques [125, 126]. Aucune étude n'est reportée sur l'étude d'écoulement en milieu poreux 3D.

Par ailleurs, la mousse liquide est formée de 2 phases : le liquide contenant le tensioactif et la phase gazeuse. A cela se rajoute la phase solide du milieu poreux. Ainsi, dans le cas des mousses dans les milieux poreux, le faisceau de neutrons doit traverser au total 3 phases : les grains de silice, le gaz, et la solution liquide contenant les tensioactifs. Dans ce cas de figure, et même en considérant une mouillabilité parfaite de la surface de la silice par le liquide, il existe plus d'une seule interface qui peut diffuser : gaz/liquide, liquide/solide, tensioactif/gaz, tensioactifs/liquide (cf. Tableau 9 ci-dessous). Ainsi, si on veut se ramener au seul type d'interface gaz/liquide que forme la mousse, il est nécessaire d'éteindre le signal de diffusion des autres interfaces.

Le signal de diffusion issu de l'interface entre le solide et la phase liquide formé de molécules d'eau peut être éliminé en rajoutant une fraction volumique adéquate d'eau lourde D_2O à la solution liquide de H_2O contenant les tensioactifs. Ceci permet de *matcher* la phase liquide à la phase solide. Du point de vue des neutrons, ceci permet de réduire notre système formé de 3 phases à uniquement 2 phases (cf. Figure 61).

En réalité, la présence de molécules de tensioactifs crée aussi un contraste entre la solution liquide et les micelles qui se forment en solution car la mousse est générée à l'aide d'une solution contenant une concentration de tensioactifs supérieure à la CMC. Idéalement l'utilisation d'un tensioactif deutéré dans les bonnes proportions de *match* de la phase micellaire avec le solvant liquide est préconisée pour s'affranchir du signal de diffusion des micelles. Toutefois, il est possible de minimiser le signal des micelles en réduisant leur quantité (cf. équation (III.9)). En pratique, cela est difficile, car il faut mettre suffisamment de tensioactifs pour accroître le caractère moussant de la solution. Or, l'augmentation de la concentration en tensioactifs accroît la présence de micelles en solution. Dans notre cas, nous avons utilisé un tensioactif non deutéré (SDS) et la formation de micelles devra être pris en compte dans l'interprétation des spectres SANS [117].

Molécule	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm³)	SLD (cm⁻²x 10¹⁰)
D ₂ O	20	1.1	6.39
H ₂ O	18	1	-0.561
Sodium dodecyl sulfate SDS (tensioactif)	288.4	1	0.337
SiO ₂ (Silice amorphe)	60	2.2	3.48
Gaz N ₂ (1bar, 20°C)	28	4.6 10 ⁻⁹	~ 0

Tableau 9 : Densités de longueur de diffusion (SLD) pour différentes molécules. Les SLD sont calculées à l'aide du logiciel SASview [116].

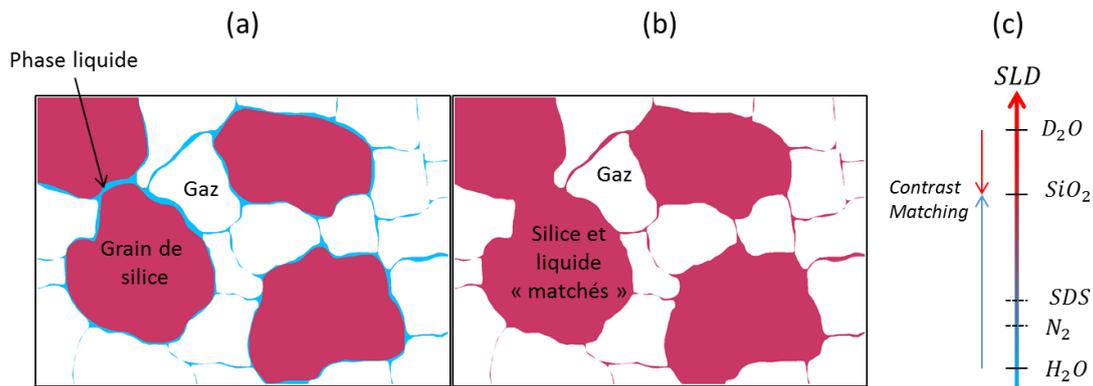


Figure 61 : Principe du *contrast matching* : Schéma représentatif de la mousse en milieu poreux avant (a) et après (b) «*contrast matching*». (c) Illustration des niveaux de densité de longueur de diffusion pour les éléments présents dans notre système .

Pour déterminer expérimentalement la fraction optimale de D_2O dans H_2O et masquer tous les contrastes indésirables, souvent on mesure le signal de diffusion de différents mélanges d'eau H_2O et d'eau lourde D_2O . On utilise généralement des cuves de silice fondue (type cuves HELLMA®) remplies de ces mélanges. Cette méthode est couteuse en temps de préparation et de mesure. Nous avons testé dans le cadre des écoulements une nouvelle approche pour détecter les conditions de « *match* » en continu. Cette approche nous permet de :

- Vérifier l'annulation du signal en condition de « Match » pendant l'écoulement continu de l'eau et de l'eau lourde dans un milieu poreux de grains de silice
- S'assurer de l'absence de bulles lors de la saturation du milieu
- Mesurer la fraction d'eau et d'eau lourde (H/D) relative en conditions de « match »

a) Expérience

Le milieu granulaire utilisé lors de cette expérience est le milieu granulaire D (112-150 μm). Pour ce milieu poreux on trouve une porosité de 41.4%. On co-injecte directement H_2O avec une pompe Vindum et D_2O avec une pompe Pharmacia dans le milieu poreux à différents débits. Un premier ensemble de co-injections a été réalisé d'abord avec une contre-pression de 10 bars puis avec une contre-pression de 1 bar (cf. Figure 62.a et Figure 62.b). Lors de cette expérience, nous avons fait varier Φ_H entre 0.2 et 1 en faisant varier les débits de l'eau et de l'eau lourde et en maintenant le débit total à une valeur constante de 60 mL/h.

Le tube de la cellule possède une longueur de 6.4 cm. Seuls les ports d'injection et de sortie sont ouverts, tous les autres connecteurs étant fermés (on ne réalise pas de mesures de pression).

La fraction volumique H_2O injectée est définie par la formule suivante :

$$\Phi_H = \frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2O} + Q_{D_2O}} \quad (\text{III.19})$$

Où Q_{H_2O} et Q_{D_2O} représentent les débits volumiques de H_2O et de D_2O respectivement.

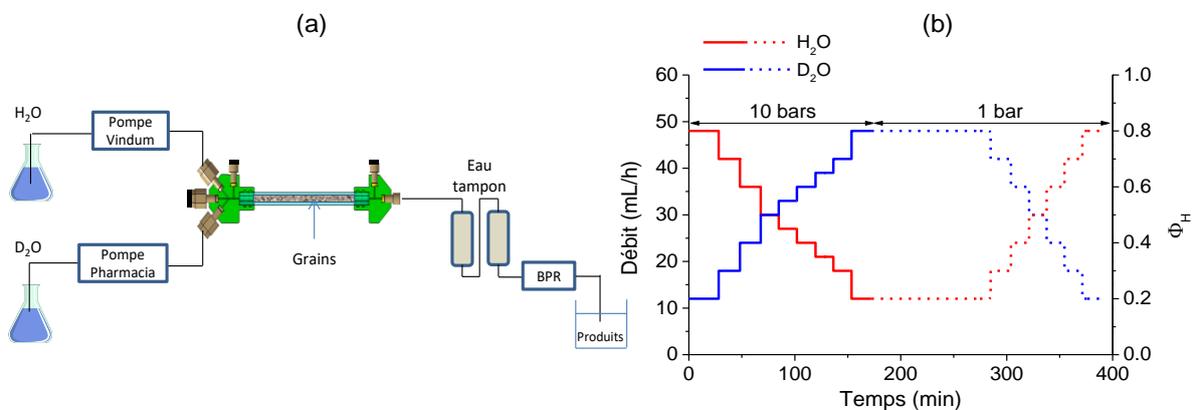


Figure 62 : (a) Montage expérimental utilisé pour l'expérience de contrast matching et (b) Évolution des débits de H_2O et de D_2O pendant l'expérience.

b) Paramètres d'acquisition pour l'optimisation du contrast matching

Les mesures SANS ont été réalisées au laboratoire Léon Brillouin au CEA à Saclay (LLB) sur le spectromètre nommé PACE lié au réacteur Orphée. Il s'agit d'un spectromètre qui possède une distance échantillon-détecteur maximale de 5m et un détecteur de 30 anneaux concentriques de 1 cm d'épaisseur chacun. Le domaine de q accessible est compris entre $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et 0.5 \AA^{-1} .

La cellule de longueur 6.4 cm est insérée dans un porte-échantillon à l'aide de deux entretoises qui traversent les embouts en PEEK de la cellule. Ce porte échantillon est ensuite posé sur la plateforme motorisée qui sert de support au porte-échantillon. Dans notre cas, les

mesures ont été réalisées sur une seule gamme⁴ de q (une seule configuration) entre $7.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $7.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Pour atteindre cette gamme de q , nous avons choisi une distance entre l'échantillon et le détecteur égale à 4.7 m et nous avons travaillé à une longueur d'onde de 6 Å. Un diaphragme de 4 mm a été utilisé pour avoir un faisceau de taille inférieure au diamètre interne de la cellule.

Après avoir centré le faisceau sur la cellule, des mesures de transmissions et de diffusion ont été réalisées pour chaque couple de débits. Le faisceau incident a été positionné à mi-chemin entre l'entrée et la sortie comme cela est schématisée sur la Figure 63. Le temps de mélange entre H_2O et D_2O à chaque palier avant la prise de mesure vaut 4 min. Le Tableau 10 ci-dessous, résume les conditions opératoires de cette expérience.

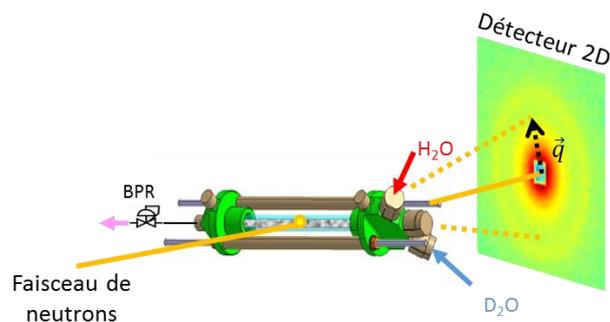


Figure 63 : Schéma de l'expérience de diffusion des neutrons avec la cellule d'écoulement.

Config	Diamètre faisceau (mm)	λ (Å)	Distance échantillon -détecteur (m)	Gamme en $q(\text{Å}^{-1})$	Temps de mélange (min)	Temps de comptage Transmission (min)	Temps de comptage Diffusion (min)
Une seule	4	6	4.7	$7.10^{-3} \rightarrow 7.10^{-2}$	4	2	10

Tableau 10 : Récapitulatif des conditions d'acquisition sur le spectromètre PACE pour l'expérience de *contrast matching*.

⁴ Le choix de travailler avec une seule gamme provient du fait que l'expérience a eu lieu en fin de cycle des opérations du réacteur nucléaire Orphée. Travailler sur deux gammes de q aurait nécessité plus de temps d'expériences et donc moins de points de mesures.

c) Détermination de la limite de linéarité

Dans un premier temps, on s'intéresse à décrire l'évolution de la transmission en fonction de la fraction H_2O injectée. Ceci permet de connaître la limite de linéarité de notre système d'une part et de mesurer un coefficient d'atténuation des neutrons d'autre part. A partir de la loi de Beer-Lambert, on peut calculer la transmission de l'échantillon T à l'aide de l'équation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-(\mu_{H/D}x_{H/D} + \mu_S x_S + \mu_t x_t)} \quad (\text{III.20})$$

Où I et I_0 représentent les faisceaux transmis et incident respectivement. $\mu_{H/D}$, μ_S , μ_t représentent les coefficients d'atténuations linéaires de la phase liquide, de la silice et du tube⁵ respectivement. $x_{H/D}$, x_S , x_t sont les distances traversées de la phase liquide, de la silice et du tube respectivement.

On peut alors déduire la forme logarithmique de la transmission qui permet d'exprimer le coefficient d'absorbance selon l'équation suivante :

$$A = -\ln(T) \quad (\text{III.21})$$

Les variations de l'absorbance et de la diffusion incohérente en fonction de Φ_H sont données en Figure 64.a et Figure 64.b. On remarque que les deux courbes sont quasi-linéaires jusqu'à une certaine fraction volumique de H_2O estimée dans notre cas à environ 0.5. La déviation de la courbe à la linéarité est due principalement aux phénomènes de diffusions multiples et de diffusion incohérente, qui deviennent prépondérants lorsque la fraction d'hydrogène dans notre échantillon augmente. Il est important de noter que la présence de mousse en milieu poreux génère des fractions liquides généralement faibles, bien en dessous de 0.5 pour la plupart des qualités de mousses. Ceci nous a permis de valider la géométrie de notre cellule pour l'étude des mousses en milieux poreux.

⁵ La transmission du tube seul vaut environ 0.88

A partir du domaine linéaire de la Figure 64.a, on peut calculer un coefficient d'atténuation linéaire $\mu_{H/D}$ en tenant compte de la porosité du milieu poreux et du diamètre interne du tube selon l'équation suivante :

$$\mu_{H/D} = \frac{\Delta[-\ln(T)]}{\Delta\Phi_H \cdot D_{int}} \quad (\text{III.22})$$

On trouve une valeur de $\mu_{H/D} = 0.388 \pm 0.045 \text{ mm}^{-1}$.

La limite de linéarité nous permet aussi d'estimer un trajet optique équivalent à une longueur limite d'eau au-delà de laquelle il apparaît le phénomène de multidiffusion qui crée des non linéarités :

$$l_{lim} = \Phi_H^l D_{int} \Phi \approx 0.87 \text{ mm} \quad (\text{III.23})$$

Où $\Phi_H^l = 0.5$, $\Phi = 41.4\%$ et $D_{int} = 4.2 \text{ mm}$.

Le phénomène de multidiffusion traduit la probabilité qu'un neutron soit diffusé plus d'une fois. Or il est impossible de déterminer les angles de diffusion des neutrons qui ont subi plusieurs diffusions au sein de l'échantillon et ceci est d'autant plus vrai que l'épaisseur de l'échantillon est grande [110]. En effet, en présence de la multidiffusion, on ne peut associer à un angle d'observation donné un vecteur d'onde unique. En travaillant dans le domaine de linéarité des courbes des Figure 64.a et Figure 64.b, on s'assure que ce phénomène est réduit. En plus, l_{lim} nous renseigne sur l'épaisseur maximale d'eau que doit traverser le faisceau neutron. Dans le cas des écoulements de mousses dans un milieu poreux, le gaz occupe une bonne partie du volume poreux, comme cela a été démontré à travers les mesures de saturations de gaz dans le chapitre 2. Ainsi, si on considère par exemple un milieu poreux homogène de 41% de porosité avec une saturation de gaz entre 80 et 95%, la longueur maximale d'eau traversée dans le volume poreux se situerait entre 8 et 344 μm . Des valeurs qui restent bien en dessous de l_{lim} . Si en plus, on rajoute de l'eau lourde dans la phase liquide de la mousse, on serait capable de réduire encore plus les longueurs réelles d'eau H_2O traversée par le faisceau de neutrons et donc d'atténuer fortement le phénomène de multidiffusion des neutrons.

Par ailleurs, on remarque que la pression de pore a peu d'influence sur les courbes tracées qui se superposent. En effet, le liquide est peu compressible et donc le signal de diffusion reste quasiment inchangé. Ceci permet aussi de valider l'absence de bulles pendant l'écoulement d'une phase liquide homogène dans le milieu poreux.

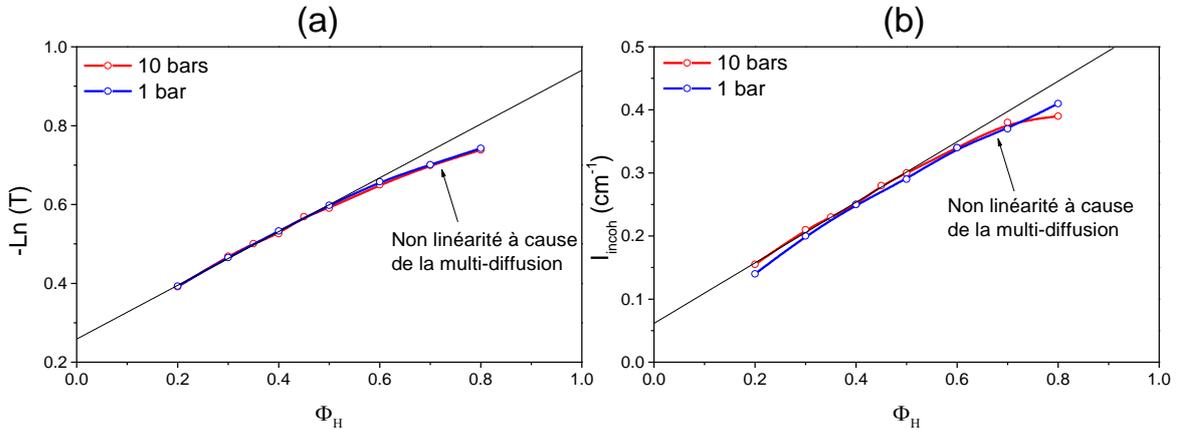


Figure 64 : Mesure de (a) la transmission et de (b) l'intensité de diffusion incohérente I_{inc} en fonction de la fraction de H_2O , Φ_H . L'intensité incohérente correspond au fond plat du signal de diffusion à grands q .

d) Variation du facteur de Porod en fonction de la fraction H/D

Les spectres de diffusion mesurés lors des expériences de *contrast matching* sous écoulement sont présentés dans la Figure 66. Il s'agit de l'intensité calculée après avoir soustrait la diffusion du tube vide seul et après normalisation par les mesures de transmission et le diamètre interne de notre cellule pour obtenir une échelle en cm^{-1} . Toutes les courbes vérifient la loi de Porod (cf. équation (III.14)), avec un palier aux grands q qui représente la diffusion incohérente. La partie de la diffusion cohérente en q^{-4} décrit les interfaces lisses entre le liquide et les grains de silice.

La Figure 67 représente la variation du facteur de Porod A en fonction de la fraction Φ_H pour les deux contre-pressions 1 et 10 bars. Nous remarquons qu'il n'existe pas de différences significatives entre les courbes à 1 bar et à 10 bars. Le préfacteur A suit une fonction parabolique en fonction de Φ_H pour les deux contre-pressions. En effet, d'après l'équation (III.15), le facteur de Porod s'écrit dans ce cas particulier :

$$A = 2\pi \frac{S}{V} (SLD_{SiO_2} - SLD_{mel})^2 \quad (III.24)$$

Où SLD_{SiO_2} est la longueur de diffusion neutronique de la silice et SLD_{mel} a été décrite dans l'équation (III.10). Or la somme des fractions de H_2O et de D_2O dans la phase liquide est définie par l'équation du bilan :

$$\Phi_H + \Phi_D = 1 \quad (III.25)$$

Où Φ_H et Φ_D représentent les fractions volumiques de l'eau et de l'eau lourde respectivement. Ainsi, en développant l'équation (III.24) et en utilisant l'équation (III.25), le facteur de Porod devient :

$$A = 2\pi \frac{S}{V} (SLD_H + SLD_D) [\Phi_H - \beta]^2 \quad (III.26)$$

Où

$$\beta = \frac{SLD_{SiO_2} + SLD_D}{SLD_H + SLD_D} \quad (III.27)$$

L'ajustement des données représentées sur la Figure 67 a permis d'estimer les deux équations suivantes :

$$A(\Phi_H) = 4.28 \cdot 10^{-7} (\Phi_H - 0.39)^2 + 0.61 \cdot 10^{-8} \text{ (à 1 bar)} \quad (III.28)$$

$$A(\Phi_H) = 4.12 \cdot 10^{-7} (\Phi_H - 0.38)^2 + 0.55 \cdot 10^{-8} \text{ (à 10 bars)} \quad (III.29)$$

De ces courbes, on estime que le minimum de A est observée pour une valeur de Φ_H qui vaut 0.385 et qui représente la fraction idéale de H_2O dans les conditions de *match* pour notre silice. Dans des conditions de *match* idéales, le facteur A est nul. On remarque que le signal de diffusion cohérente n'a pu être annulé complètement quelque-soit le rapport H_2O/D_2O . Au minimum, le facteur de Porod vaut $A_m = 5.3 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-5}$. Cet excès de diffusion aux conditions de *match* pourrait être expliqué à travers deux hypothèses :

- **H-1)** La présence de fissures sur les grains de silice initiées au moment du broyage. Des images en microscopie électronique à balayage montrent l'existence de ces petites fissures sur la surface externe des grains (cf. Figure 65.a). Toutefois, ces

mêmes images montrent une structure très dense de la silice. Les fissures observées sont généralement localisées en périphérie des grains et restent négligeables. Dans le cas où l'eau ne mouille pas correctement ces fissures, les micro-interfaces silice/air peuvent diffuser.

- **H-2)** La présence de microcavités dans quelques grains de silice et qui ont été révélées à l'aide de la micro-tomographie à rayons X (cf. Figure 65.b). A l'aide de ces images, nous avons pu estimer que la présence de ces cavités internes au sein même de la phase solide est de moins de 0.1% du volume total des grains.

Toutefois, il faut bien souligner que cet excès de diffusion reste négligeable devant les mesures de diffusion en présence de mousse, comme on pourra le voir dans la section III. Et qu'il suffit de soustraire ce signal représentant cet excès de diffusion pour extraire l'information utile sur la structure de la mousse dans le milieu poreux.

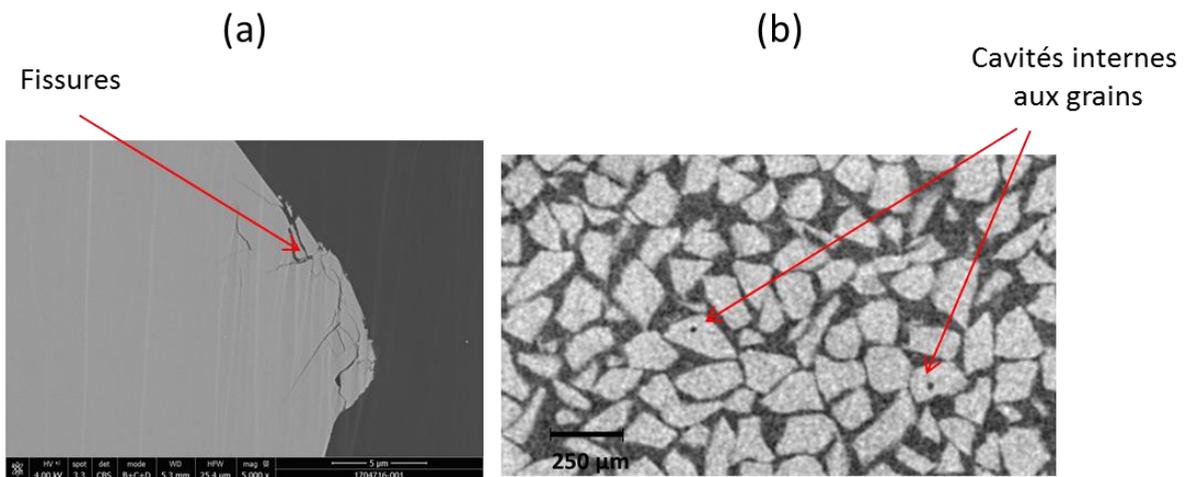


Figure 65 : (a) Image de la surface des grains par microscopie électronique à balayage montrant les fissures (Barre d'échelle 5 µm) et (b) coupe longitudinale d'une tomographie sur les grains montrant les cavités internes aux grains (Barre d'échelle 250 µm).

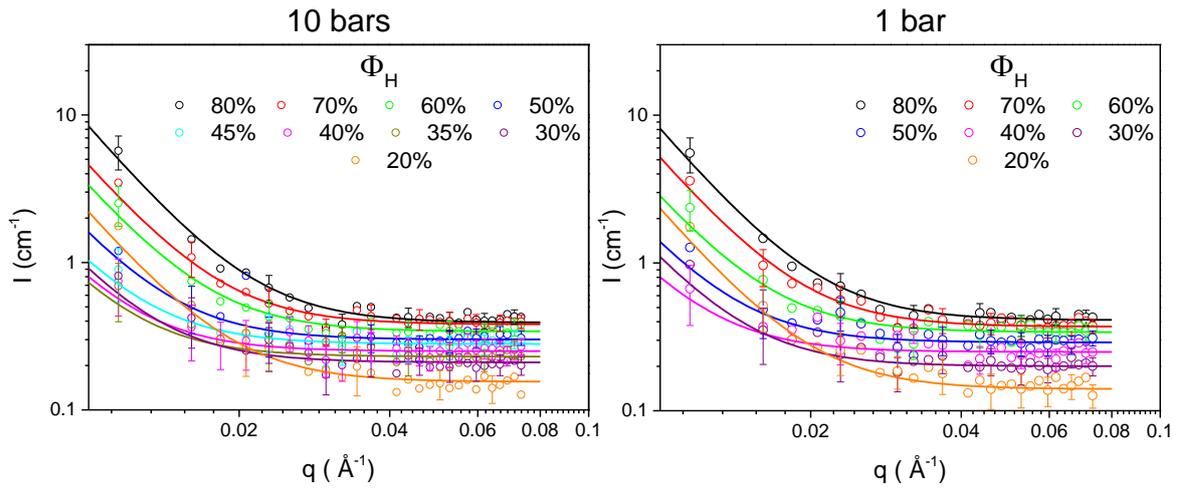


Figure 66 : Spectres d'intensités $I(q)$ mesurées pendant l'expérience de contrast matching à 1 bar et à 10 bars.

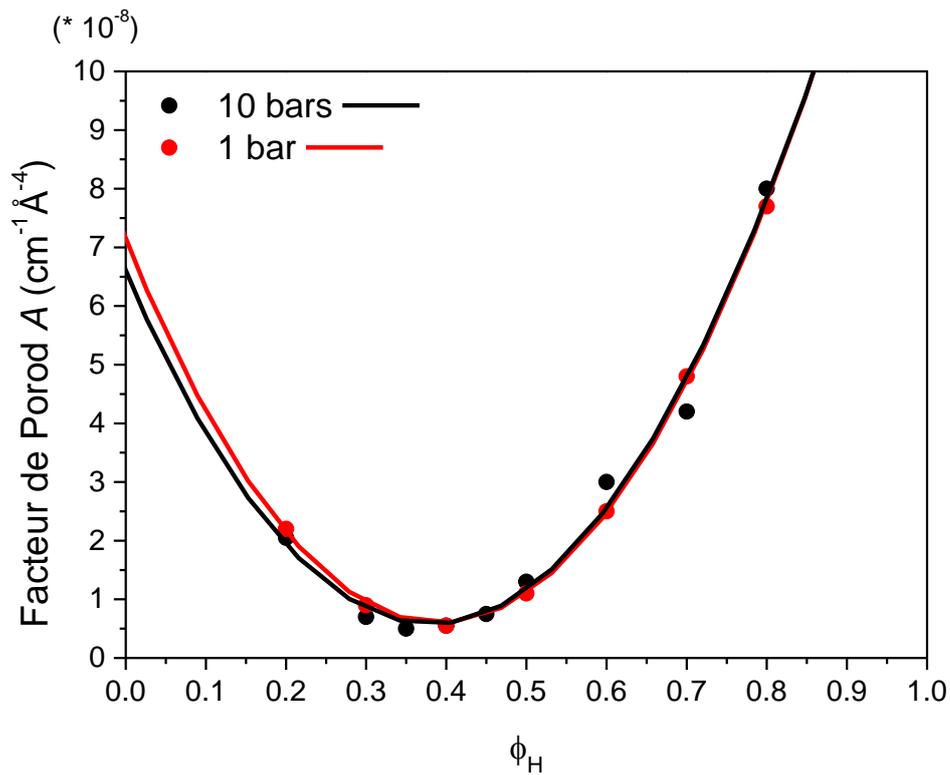


Figure 67 : Variation du facteur de Porod A en fonction de Φ_H .

B. Expériences d'écoulement de mousses sous acquisitions SANS

1. Choix de la formulation de tensioactifs

Pour les écoulements de mousse en milieu poreux, nous avons choisi le tensioactif SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) dont la formule chimique est représentée sur la Figure 68.b. Ce tensioactif a été utilisé plusieurs fois dans les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles et notamment pour l'étude des mousses *Bulk* [117, 120, 127]. D'autres auteurs [113, 128, 129] ont largement étudié, les micelles de SDS en solution à l'aide de la diffusion aux petits angles (cf. Annexe I pour la description des phases micellaires du SDS). Le SDS que nous avons utilisé provient de Fisher Scientific et se présente sous la forme d'une poudre blanche. Il a été utilisé sans aucun prétraitement. Afin de déterminer la CMC, nous avons utilisé la méthode de la lame de Wilhelmy (présentée dans le chapitre 2). Les mesures ont été réalisées pour trois salinités en NaCl : 0%, 0.2% et 0.5% en masse (cf. Figure 68.a). A ces concentrations de salinité très proches, la valeur de la CMC est quasi-constante et vaut 0.1% en masse. Afin de favoriser la moussabilité de la solution, nous avons travaillé à une concentration cinq fois supérieure à la CMC. Il faut noter qu'à cette concentration, les mesures SANS font apparaître le signal des micelles de manière inévitable aux grandes valeurs de q . Le Tableau 11 récapitule les paramètres physico-chimiques caractéristiques de la solution utilisée.

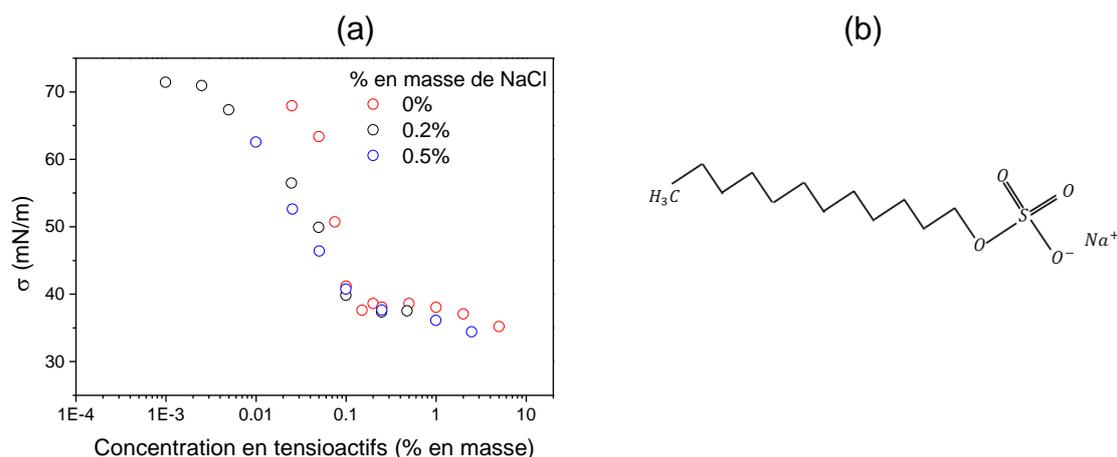


Figure 68 : (a) Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs SDS à différentes salinités et (b) formule chimique de la molécule de SDS.

Formulation	Concentration en tensioactifs (% en masse)	C/CMC	Salinité (% en masse de NaCl)	Tension de surface (mN/m)	Utilisation dans la thèse
SDS	0.5%	5	0.2%	37.5	Chapitres 2 et 3

Tableau 11 : Formulation utilisée pour les écoulements de mousse en milieu poreux sous acquisition SANS.

2. Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est celui qui a été présenté dans le chapitre 2 dans lequel on a remplacé la cellule Hassler par la cellule SANS (cf. Figure 69). La seule différence est que nous n'avons pas eu besoin d'appliquer une pression de confinement sur le milieu poreux (car il s'agit d'un milieu inconsolidé). Le gaz utilisé pour la formation de la mousse est de l'azote N_2 . La solution de tensioactifs est injectée à l'aide d'une pompe Vindum, tandis que la solution de référence à base de saumure NaCl à 0.2% en masse est injectée avec une pompe Pharmacia. Le gaz est injecté à l'aide du débitmètre massique Brooks modèle SLA5850S.

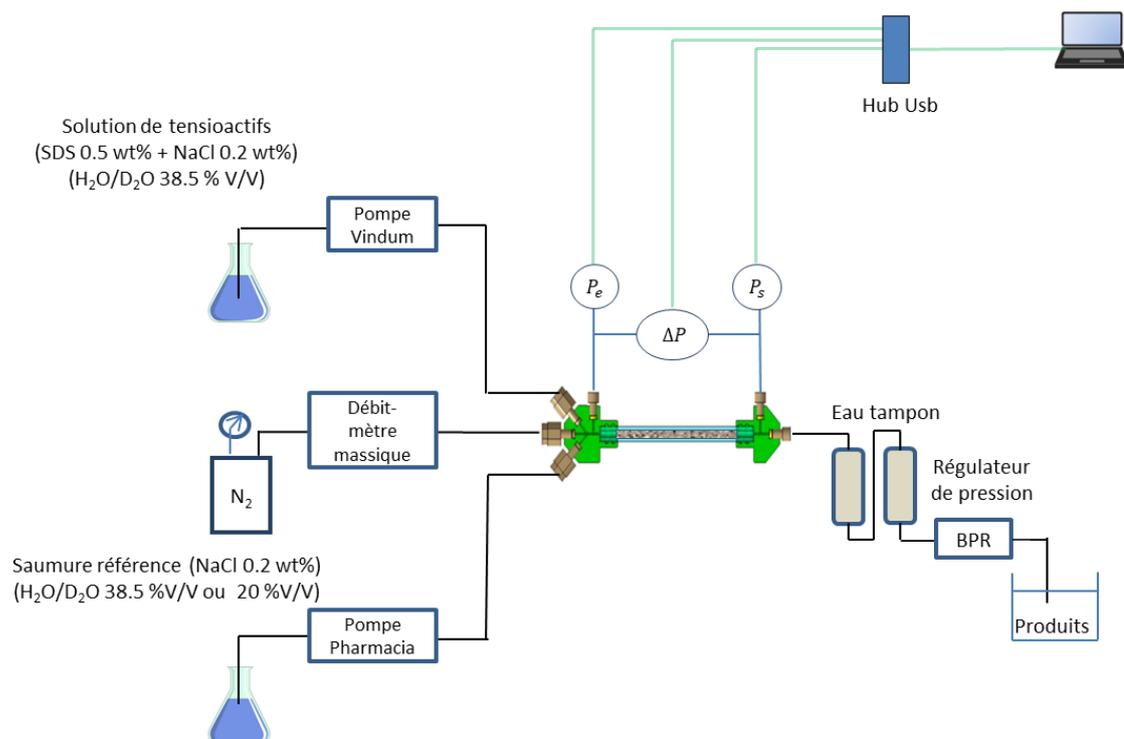


Figure 69 : Montage expérimental utilisé pour l'injection des mousses dans les cellules SANS.

3. Description des expériences

Les acquisitions de spectres de diffusion de neutrons aux petits angles pendant les écoulements de mousse ont été réalisées avec les milieux granulaires C (71-112 μm) et D (112-150 μm) à une vitesse interstitielle totale de 241 $\mu\text{m/s}$. Ces granulométries ont été choisies à la suite de plusieurs tests d'écoulement de mousse dans les différents milieux granulaires qui ont montré que les petites granulométries A (32-45 μm) et B (45-71 μm) engendraient des pressions d'écoulement qui dépassaient les pressions de sécurité admises par la cellule et le montage expérimental (cf. Annexe J). Nous avons une deuxième contrainte imposée par la durée des RUN limitée dans le temps. Nous avons bénéficié en effet d'un temps de 4 jours sur le spectromètre de la ligne PAXY au LLB à Saclay et de 2 jours sur le spectromètre de la ligne D22 de l'ILL à Grenoble. Le choix des conditions expérimentales et la répartition des expériences s'est fait en fonction du temps de faisceau alloué sur chaque instrument. Ainsi, l'objectif des expériences au LLB était de suivre de manière temporelle la variation de la texture de la mousse à une position donnée de la cellule et de tester différentes qualités de mousse. Pour cette expérience, nous avons utilisé la granulométrie C (71-112 μm). Tandis que l'objectif des expériences à l'ILL était de mesurer la texture de mousse à différentes positions spatiales de l'entrée vers la sortie du milieu poreux. Le milieu granulaire utilisé pour l'expérience à l'ILL est le milieu D (112-150 μm) (cf. Tableau 12).

Les deux milieux poreux sont préparés de la même manière par tassage de grains dans la cellule SANS. Ces deux milieux possèdent des porosités assez proches ; $45.2\% \pm 2.4\%$ pour le milieu LLB et $40.4\% \pm 2.2\%$ pour le milieu ILL. En revanche, la mesure de perméabilités sur les deux milieux poreux avec une solution aqueuse de 0.2% en masse de NaCl montre une perméabilité 2.7 fois plus grande pour le milieu LLB que pour le milieu ILL. En effet avec des grains de petites tailles (Expérience LLB) on crée des seuils de pores de plus petites tailles (Loi de Kozeny-Carman [130]).

Instrument	Longueur de cellule (cm)	Caractéristiques du milieu poreux		
		Granulométrie	Perméabilité (saumure) (D)	Porosité par pesée
PAXY (LLB)	6.4	C	4.00 ± 0.15	$45.2\% \pm 2.4\%$
D22 (ILL)	13	D	10.8 ± 0.6	$40.4\% \pm 2.2\%$

Tableau 12 : Caractéristiques des cellules et des milieux poreux utilisés pour les expériences SANS.

a) Expérience sur la ligne PAXY (LLB)

Le spectromètre nommé PAXY (cf. Figure 70.a) est une des lignes dépendantes du réacteur nucléaire Orphée d'une puissance thermique de 14 MW. Il est doté d'un multi détecteur à deux dimensions d'une surface utile de $64 \times 64 \text{ cm}^2$ qui se compose de 15500 cellules de $5 \times 5 \text{ mm}^2$. PAXY est destiné aux expériences de diffusion aux petits angles qui requièrent une grande résolution en vecteur de diffusion, dans le domaine $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ à 1 \AA^{-1} . Il peut être utilisé pour les études de structures périodiques à grands paramètres ou pour la diffusion, isotrope ou anisotrope, aux petits angles [131].

Dans notre configuration, la section du faisceau (0.125 cm^2) a été limitée en plaçant un diaphragme de 4 mm de diamètre juste devant l'échantillon. La longueur d'onde utilisée est de 6 \AA . La distance échantillon-détecteur était de 6.7m pour les petits angles où la gamme de q sondée va de $8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ à $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, tandis que la distance échantillon-détecteur était de 1.5 m pour les grands angles où la gamme de q sondée va de $3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ à 0.25 \AA^{-1} . Un récapitulatif des conditions d'acquisitions est présenté dans le Tableau 13. Les acquisitions sont réalisées en centrant le faisceau de neutrons sur la partie centrale de la cellule (à environ 3.2 cm de l'entrée de la cellule) (cf. Figure 70.b). La cellule a été immobilisée pendant toute la manipulation.

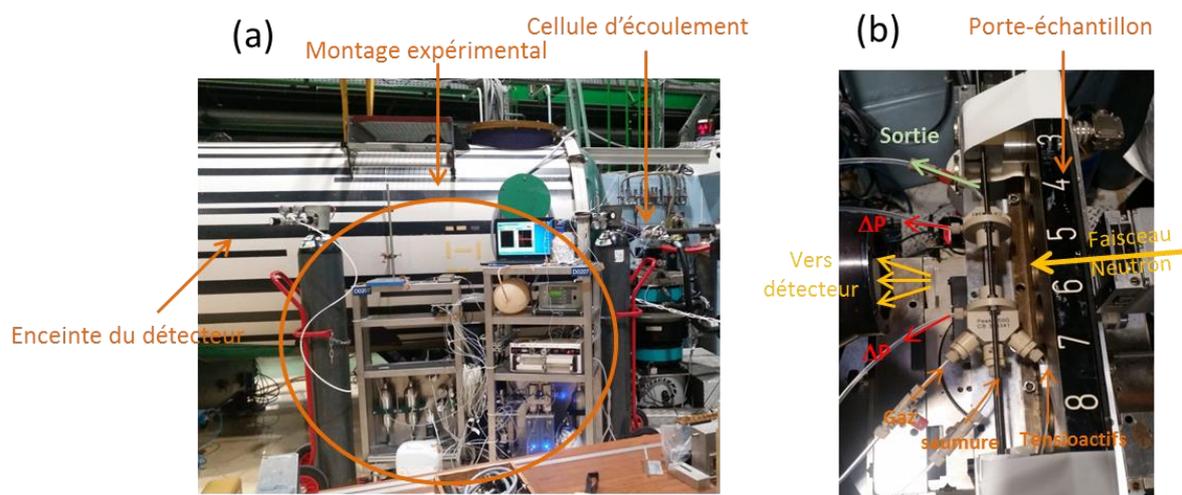


Figure 70 : (a) Photo du montage expérimental sur la ligne PAXY et (b) photo de la cellule d'écoulement mise en place.

Config	Diamètre faisceau (mm)	λ (Å)	Distance échantillon -détecteur (m)	Gamme en q (Å ⁻¹)	Temps de comptage Transmission (min)	Temps de comptage Diffusion (min)
Petits angles	4	6	6.7	$8.10^{-3} \rightarrow 7.10^{-2}$	1	15
Grands angles	4	6	1.5	$3.10^{-2} \rightarrow 0.25$	1	25

Tableau 13 : Récapitulatif des conditions d'acquisitions SANS pour l'expérience au LLB.

Les conditions expérimentales concernant l'expérience au LLB sont résumées dans le Tableau 14. L'expérience consistait à co-injecter la solution de tensioactifs et le gaz N2 à un débit total fixe et à différentes qualités de mousse f_g successives (de 0.5 à 0.98). Après f_g 0.98, nous avons diminué la qualité de mousse une nouvelle fois à 0.7. f_g est changé à chaque fois que l'état stationnaire est atteint pour la qualité de mousse précédente.

Q_t (mL/h)	Q_g (mL/h)	Q_l (mL/h)	f_g injectée	v_{int_t} (µm/s)
5.77	2.9	2.9	0.5	241
5.77	4.0	1.7	0.7	241
5.77	5.2	0.1	0.9	241
5.77	5.7	0.1	0.98	241
5.77	4.0	1.7	0.7 (2)	241

Tableau 14 : Paramètres d'expériences pour la co-injection du gaz et de la solution de tensioactifs pendant l'expérience au LLB.

b) Expérience sur la ligne D22 (ILL)

Le spectromètre D22 est opéré sur le réacteur de l'institut Laue-Langevin qui est optimisé pour un flux de $1.2 \cdot 10^8$ n/s/cm² au niveau de l'échantillon. Il est équipé d'un détecteur d'une surface utile de 102.4 x 98 cm² avec une taille de pixel de 8 x 8 mm². Ce spectromètre est souvent utilisé pour des expériences qui requièrent un suivi cinétique dans le temps [112, 132].

La longueur d'onde à laquelle nous avons travaillé est de 6 Å. Deux distances échantillon-détecteur (7 et 2 m) ont été utilisées pour couvrir une gamme en q entre $5.47 \cdot 10^{-3}$ Å⁻¹ et 0.472 Å⁻¹. Comme pour l'expérience au LLB, nous avons placé un diaphragme de 4

mm de diamètre devant l'échantillon pour avoir la même taille de faisceau (0.125 cm^2). Les conditions d'acquisitions sont résumées dans le Tableau 15.

La cellule est insérée dans un porte-échantillon conçu et réalisé spécifiquement pour s'adapter à la plateforme motorisée en x, y et z. Ainsi on pouvait contrôler la translation de la cellule pendant les acquisitions pour positionner le faisceau de neutrons à différentes distances du point d'entrée du milieu poreux.

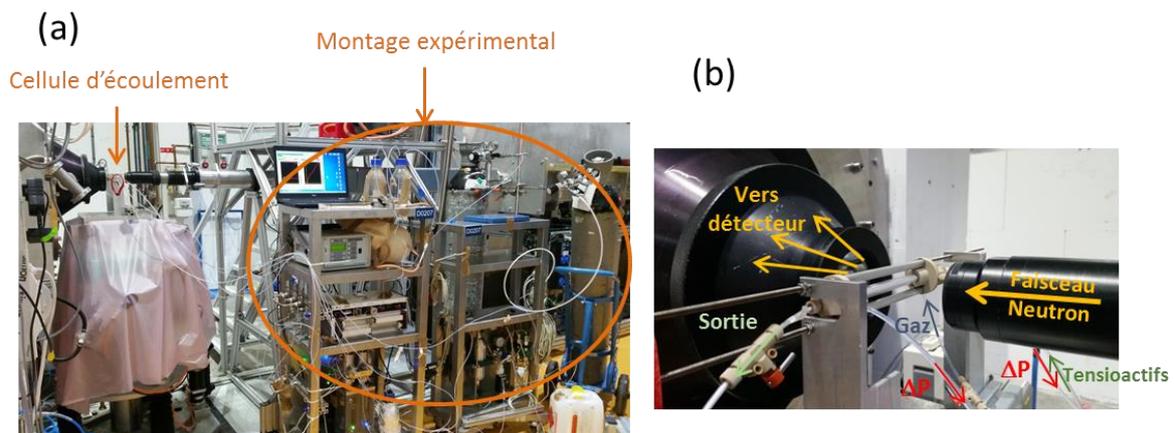


Figure 71 : (a) Photo du montage expérimental sur la ligne D22 et (b) photo de la cellule mise en place.

Config	diamètre faisceau (mm)	λ (Å)	Distance échantillon -détecteur (m)	Gamme en $q(\text{Å}^{-1})$	Temps de comptage Transmission (min)	Temps de comptage Diffusion (min)
Petits angles	4	6	7	$5.47.10^{-3} \rightarrow 6.67.10^{-2}$	2.5	10
Grands angles	4	6	2	$1.7.10^{-2} \rightarrow 0.472$	2	10

Tableau 15 : Récapitulatif des conditions d'acquisitions SANS pour l'expérience à l'ILL.

Lors de cette expérience à l'ILL, nous avons co-injecté la solution de tensioactifs et le gaz N_2 à un débit total fixe et à deux qualités de mousse différentes (cf. Tableau 16).

Q_t (mL/h)	Q_g (mL/h)	Q_l (mL/h)	f_g injectée	v_{int_t} ($\mu\text{m/s}$)
5.02	3.5	1.5	0.7	241
5.02	4.9	0.1	0.98	241

Tableau 16 : Paramètres d'écoulement pour la co-injection du gaz et de la solution de tensioactifs pendant l'expérience à l'ILL.

III. Texture de la mousse en écoulement

Dans cette partie, on s'intéresse à la texture de la mousse et sa variation locale le long de la cellule pour différentes conditions de co-injection. Rappelons que la texture de la mousse est définie par la densité de lamelles ; i.e. le nombre de lamelles par unité de volume de gaz. La texture peut aussi être définie par l'inverse de la taille moyenne des bulles dans le volume de mousse considéré. Les deux notions de densité de lamelles et de taille moyenne des bulles sont intimement liées car une mousse possédant des bulles fines donc de petites tailles, aura forcément un nombre de lamelles par unité de volume de gaz important et vice-versa [21]. La taille de bulle moyenne est donc un très bon indicateur de la mesure de la texture de la mousse en écoulement.

A. Analyse des spectres de diffusion

1. Mesures de références

Des mesures à l'état sec et à l'état saturé en liquide (saumure à 0.2% en masse en NaCl) sont réalisées au préalable avant la co-injection de la solution de tensioactifs et du gaz. Nous avons d'abord réalisé une acquisition en saturant le milieu avec un mélange de H₂O et de D₂O hors conditions de *match* (i.e. à une fraction volumique H₂O de 20%), puis nous avons réalisé une mesure dans le cas d'un milieu saturé avec les conditions de *match* (i.e. à une fraction volumique de H₂O de 38.5%). La comparaison entre les spectres de l'état sec et l'état saturé dans les conditions de non match nous permet de vérifier l'absence de phénomène de multidiffusion des neutrons. Les spectres acquis sont représentés sur les Figure 72.a et Figure 72.b. Les spectres à l'état sec et à l'état saturé dans les conditions hors match montrent que l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q suit une loi de Porod en q^{-4} , où le facteur de Porod A dépend du terme de contraste au carré $\overline{\Delta SLD}^2$ qui vaut $12.11 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ pour l'interface gaz/silice, et $2.31 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ pour l'interface liquide/silice dans le cas d'une fraction de H₂O de 20% en volume.

Pour estimer la surface spécifique, nous soustrayons l'excès de diffusion mesuré aux conditions de *match* en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{S}{V} = \frac{A - A_m}{2\pi \Delta SLD^2} \quad (\text{III.30})$$

Où A_m a été définie dans le paragraphe (II.A.3.d).

Les valeurs de surface spécifique mesurées pour le milieu sec et pour le milieu saturé dans les conditions hors *match* sont très proches, ce qui permet de valider l'absence de phénomènes de multidiffusion de neutrons (cf. Tableau 17). De plus, on remarque que la surface spécifique mesurée pour le milieu granulaire C (71-112 μm), est supérieure à celle du milieu granulaire D (112-150 μm), ce qui est attendu. Par ailleurs, les valeurs des surfaces spécifiques moyennes et médianes mesurées sur les grains à l'aide la micro-tomographie X et présentées dans le paragraphe (II.A.1.c), sont très proches des valeurs issues de la loi de Porod et présentées dans le Tableau 17.

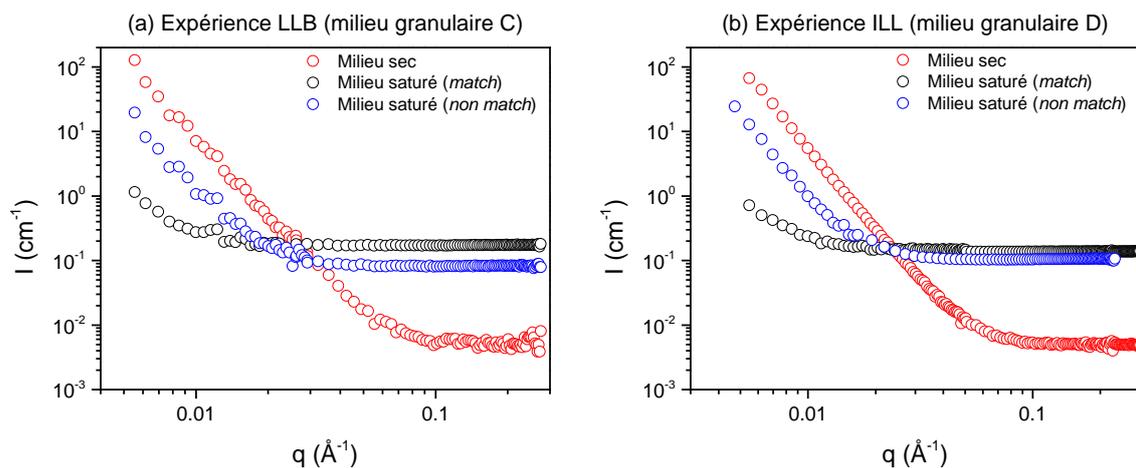


Figure 72 : Spectres de diffusion de références pour l'expérience (a) LLB avec le milieu granulaire D et pour l'expérience (b) ILL avec le milieu granulaire C.

Expérience	Conditions	Surface spécifique (cm^{-1})
LLB MG C (71-112 μm)	Milieu sec	1045
	Milieu saturé (conditions de non match)	1047
ILL MG D (112-150 μm)	Milieu sec	648
	Milieu saturé (conditions de non match)	681

Tableau 17 : Mesures de surfaces spécifiques pour les milieux de références.

2. Description des spectres de diffusion de la mousse en écoulement

La Figure 73 montre les différents spectres de $I(q)$ en fonction de q obtenus à différentes qualités de mousses sur le milieu granulaire C (71-112 μm). Les spectres de référence réalisés à l'état sec et à l'état saturé en condition de match ont été ajoutés aussi sur cette figure. Plusieurs remarques peuvent être faites concernant ces courbes.

Le signal de diffusion cohérente dans le cas du milieu saturé en condition de match est très faible ce qui montre globalement que le signal des interfaces liquides/solide a été bien annulé. Une légère remontée de pente aux très petits q serait due à l'excès de diffusion qui a été discutée dans le paragraphe (II.A.3.d).

Les signaux de diffusion de la mousse varient en fonction de la qualité de mousse injectée. On note aussi une variation du plateau de diffusion incohérente qui est dû à la présence d'hydrogène et qui nous renseigne sur la saturation en eau de la zone analysée. En effet, la solution de référence en condition de *match* contient une grande quantité d'hydrogène (38.5% du volume poreux), en comparaison avec la mousse où l'augmentation de la quantité de gaz est accompagnée de la diminution de la quantité d'hydrogène disponible dans l'espace poreux. On remarque aussi que tous les plateaux de l'incohérent dans le cas de la mousse se situent entre le signal de diffusion incohérente du milieu sec et le signal de diffusion du milieu en condition de *match*.

Tous les signaux de diffusion de la mousse semblent présenter des courbes qui suivent la loi de Porod en q^{-4} dans la gamme de q entre $6 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ caractérisant les surfaces lisses entre l'air et le liquide. Une analyse fine de la représentation graphique de ces courbes sous forme de Iq^4 en fonction de q (après soustraction du plateau incohérent) (cf. Figure 74) permet de mettre en évidence deux autres signaux à des gammes de q plus élevées :

- Le signal des micelles qui apparaît aux q élevés ($> 0.06 \text{ \AA}^{-1}$). Il s'agit d'un pic qui peut être bien résolu une fois que le bruit du fond plat à très grand q est soustrait. Ce signal est identifié en comparaison avec la courbe, avec des ronds noirs vides sur la Figure 73, et qui correspond à la mesure de la solution de tensioactif seule. On remarque que l'intensité de ce pic est inversement corrélée à la qualité de mousse injectée. En effet, plus la fraction liquide de la mousse est basse (f_g élevé), plus la quantité globale des micelles diminue.
- Un dernier signal qui est mieux visualisé dans la configuration Iq^4 en fonction de q apparaît dans un domaine intermédiaire entre la décroissance en q^{-4} et le signal des micelles, dans un domaine de q entre 0.03 \AA^{-1} et 0.06 \AA^{-1} . En référence, aux études de mousses sèches en Bulk vues par le SANS [117, 118], ce signal peut être attribué à des films liquides minces (ou des lamelles) qui séparent les bulles. On remarque que l'intensité de ce signal augmente en fonction de la qualité de mousse entre f_g 0.5 et f_g 0.9 puis diminue à une qualité de mousse de 0.98.

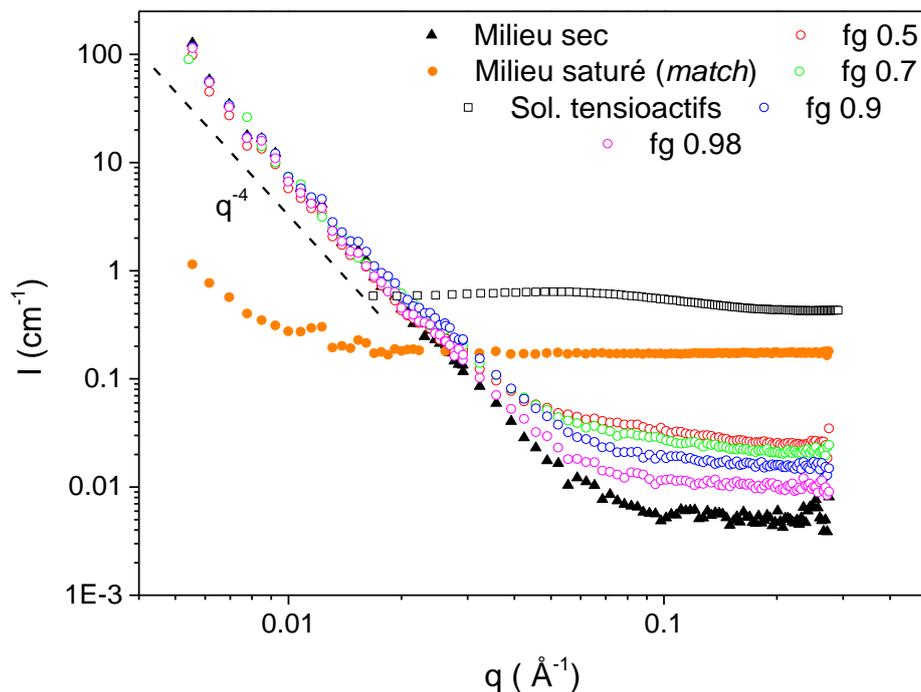


Figure 73 : Représentation des spectres de diffusion pour l'expérience LLB à différentes qualités de mousse en $I(q)$ en fonction de q . Les spectres de diffusion de la solution de tensioactifs, du milieu poreux à l'état sec et à l'état saturé en conditions de match ont été ajoutés sur cette même figure.

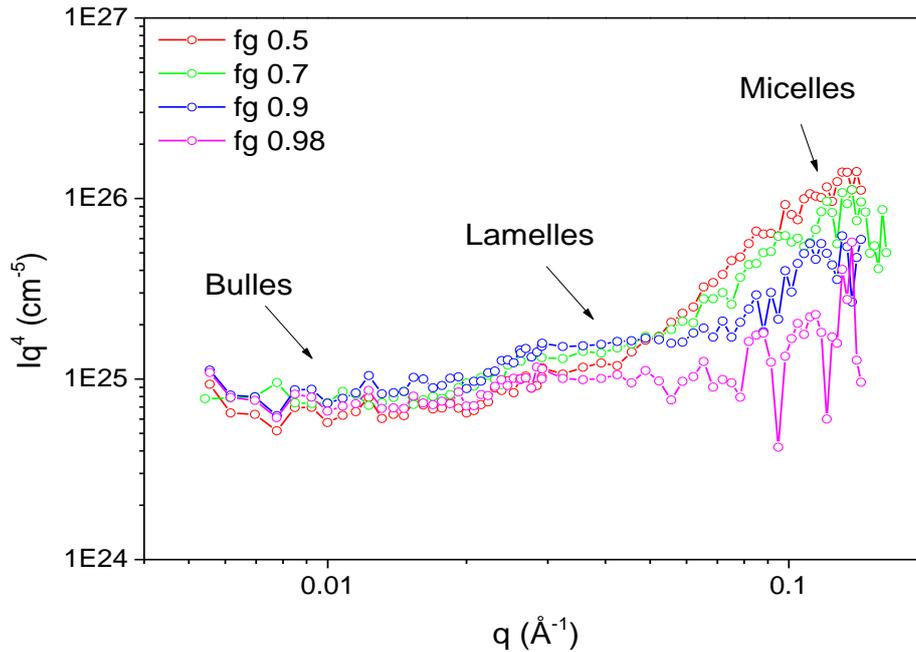


Figure 74 : Représentation des spectres de diffusion pour l'expérience LLB à différentes qualités de mousse en Iq^4 en fonction de q .

3. Approche par modélisation

La mousse telle qu'elle est vue par diffusion des neutrons aux petits angles, est formée d'un ensemble dense de bulles avec deux types de surfaces : la surface entre l'air et les bords de Plateau, et les deux interfaces formant la lamelle. A très petite échelle s'ajoute les agrégats micellaires qui baignent dans la phase liquide. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'intensité diffusée représente un signal complexe qui est composée de la contribution de ces différentes interfaces. Une méthode simple pour quantifier la contribution de ces objets multi-échelles dans notre système, consiste à considérer l'intensité diffusée comme la somme des intensités de chaque objet pris séparément en négligeant les termes croisés qui pourraient exister entre eux du point de vue de la diffusion aux petits angles. Ainsi, l'intensité globale mesurée peut s'écrire par l'équation suivante :

$$I(q) = I_b(q) + I_l(q) + I_m(q) + I_{inc} \quad (\text{III.31})$$

Où $I_b(q)$ est l'intensité de diffusion des bulles, $I_l(q)$ l'intensité de diffusion des lamelles, $I_m(q)$ l'intensité de diffusion des micelles en interaction et I_{inc} représente le plateau

de la diffusion incohérente. Dans ce qui suit, nous détaillerons la contribution de chaque signal en détails.

a) Diffusion incohérente

Le signal de la diffusion incohérente est modélisée par une ligne horizontale à très grands q ($q > 0.15 \text{ \AA}^{-1}$). Ce signal est représenté sur la Figure 75.

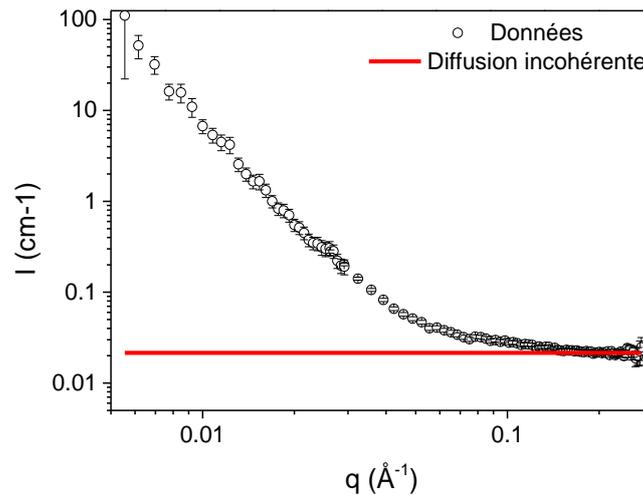


Figure 75 : Modélisation du plateau de la diffusion incohérente sur le spectre de diffusion de la mousse

b) Échelle de la bulle

Les bulles sont caractérisées par leur rayon. Dans l'hypothèse de bulles sphériques, le rayon de ces dernières est similaire au rayon de courbure des bords de Plateau (cf. Figure 76). De même, on peut considérer en première approximation que le rayon de la bulle est du même ordre de grandeur que le rayon moyen du pore R_p . Ce qui nous permet de valider la condition d'application de la loi de Porod ($qR_b \gg \pi$) en vérifiant que $qR_p \gg \pi$ où R_b est le rayon de la bulle. En effet, L'analyse du signal de diffusion de la mousse montre que la contribution des bulles apparait pour une gamme de q entre 0.006 \AA^{-1} et 0.02 \AA^{-1} , soit $0.01 \mu\text{m} < \frac{\pi}{q} < 0.05 \mu\text{m}$. Ainsi, pour un empilement de grains dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines à une centaine de microns, les rayons des pores sont largement supérieurs à $0.05 \mu\text{m}$.

Dans la gamme de q considérée pour les bulles, on ne sonde donc que les interfaces et on n'a pas d'informations sur la position relative des bulles les unes par rapport aux autres, ni

sur leurs interactions. De ce fait, le terme de structure $S(q)$ décrivant le facteur d'interaction entre les bulles est considéré en dehors de la fenêtre expérimentale ($S(q) = 1$). L'intensité diffusée $I_b(q)$ peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$I_b(q) = \Delta(\overline{\text{SLD}})^2_{g/l} \int N_b(R_b) P(q, R_b) dR_b \quad (\text{III.32})$$

Où $\Delta(\overline{\text{SLD}})^2_{g/l}$ représente la différence de densité de longueur de diffusion entre le gaz et le liquide au carré, R_b la taille de bulle et $P(q, R_b)$ représente le facteur de forme d'une bulle sphérique et vaut :

$$P(q, R_b) = \left[3 \frac{\sin(qR_b) - qR_b \cos(qR_b)}{(qR_b)^3} \right]^2 \quad (\text{III.33})$$

$N_b(R_b)$ représente la distribution de la densité volumique de bulles (nombre de bulles par unité de volume) et peut être décrite par une loi statistique log-normale :

$$N_b(R_b) = \frac{N_b}{c_b} \frac{1}{R_b^p} \exp\left(-\frac{\ln(R_b/\mu_b)^2}{2s^2}\right) \quad (\text{III.34})$$

Avec

$$c_b = \sqrt{2\pi} s \mu_b^{1-p} \exp\left(\frac{(1-p)^2 s^2}{2}\right) \quad (\text{III.35})$$

Où s représente l'écart-type, p le paramètre de forme de la distribution et μ_b le paramètre décrivant l'espérance de la distribution. Et c_{LN} est choisi de telle sorte que :

$$\int_0^{\infty} N_b(R_b) dR_b = N_b \quad (\text{III.36})$$

Où N_b représente le nombre de bulles par unité de volume diffusant. Pour connaître le nombre de bulles par unité de volume de pores N_p , il faudra bien-sûr diviser par la fraction volumique de pore Φ_{po} :

$$N_p = \frac{N_b}{\Phi_{po}} \quad (\text{III.37})$$

Pour la modélisation, nous avons choisi une distribution log-normale avec un écart-type s et un paramètre de forme p fixes. Le choix de s et p est issu de la mesure par analyse

d'image de la distribution des tailles de seuils de pores dont la meilleure modélisation a été obtenue avec une loi log-normale (cf. Annexe K et Annexe L). Dans le cas du milieu granulaire D (112-150 μm), s vaut 0.55 et p vaut 0.94, tandis que pour le milieu granulaire C (71-112 μm), s vaut 0.57 et p vaut 1. En plus, l'absence d'oscillations de l'intensité diffusée sur la gamme de q relative aux bulles justifie le choix d'un écart-type s supérieur à 0.3. Nous supposons donc que la taille des bulles est fortement influencée par la taille des seuils de pores [133]. L'ajustement des courbes de diffusion est réalisé en choisissant les bons paramètres de densité volumique de bulles N_b et d'espérance des rayons de bulles μ_b , qui caractérisent la distribution. Le Tableau 18 résume les paramètres de modélisation de l'intensité $I_b(q)$ des bulles.

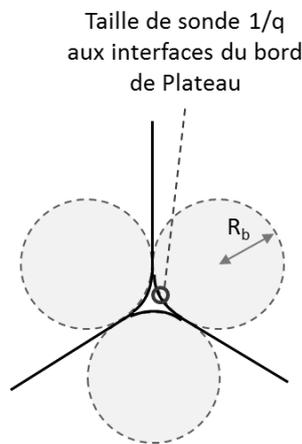


Figure 76 : Coupe transversale d'un bord de Plateau avec trois films liquides qui lui sont connectés. R_b représente le rayon de courbure des interfaces du bord de Plateau.

Lorsque $\frac{1}{q}$ est plus petit que la plus petite des tailles de bulles dans le milieu, le facteur de forme $P(q, R_b)$ tend vers une loi asymptotique en q^{-4} , qui est la loi de Porod décrite précédemment (cf. Figure 77). De cette loi, on peut aisément extraire le rapport $\frac{S}{V}$ qui décrit la surface spécifique des bulles et qui est liée à la fraction volumique des bulles et au rayon de Porod par l'équation suivante :

$$\frac{S}{V} = \frac{3\Phi_v}{R_{po}} \quad (\text{III.38})$$

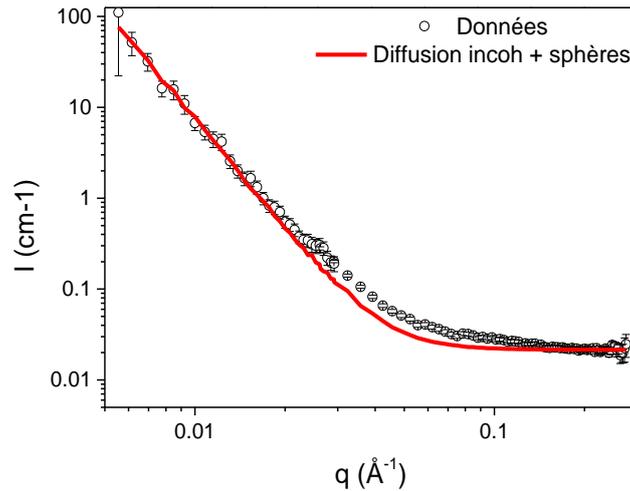


Figure 77 : Modélisation du plateau de la diffusion incohérente et des sphères sur le spectre de diffusion de la mousse.

La surface spécifique pour les bulles décrites par l'équation (III.38) désigne la contribution de toutes les surfaces de bulles considérées sphériques dans le volume sondé par le faisceau de neutrons. Ainsi la surface totale des objets présents vérifie l'équation suivante :

$$S = \sum_i n_i s_i = \sum_i 4\pi n_i R_i^2 \quad (\text{III.39})$$

Où n_i est le nombre sphères de surface s_i et R_i^2 le rayon de la bulle i au carré.

Par ailleurs, la fraction volumique de bulle dans le volume total peut être décrite par l'équation suivante :

$$\Phi_v = \frac{\sum_i n_i v_i}{V} = \frac{\sum_i 4\pi n_i R_i^3}{3V} \quad (\text{III.40})$$

Où v_i est le volume de la sphère élémentaire, V le volume sondé et R_i^3 le rayon de la bulle i au cube.

Ainsi, on obtient :

$$\frac{S}{V} = 3\Phi_v \frac{\sum_i n_i R_i^2}{\sum_i n_i R_i^3} = 3\Phi_v \frac{\langle R_b^2 \rangle}{\langle R_b^3 \rangle} \quad (\text{III.41})$$

Où $\langle R_b^2 \rangle$ et $\langle R_b^3 \rangle$ représentent le deuxième et le troisième moment de la distribution des rayons de bulles. Sachant que Φ_v est relié à la saturation de gaz par la porosité, selon la relation $\Phi_v = \Phi S_g$, on déduit que :

$$\frac{S}{V} = 3\Phi S_g \frac{\langle R_b^2 \rangle}{\langle R_b^3 \rangle} = \frac{3\Phi S_g}{R_{po}} \quad (\text{III.42})$$

Où $R_{po} = \frac{\langle R_b^3 \rangle}{\langle R_b^2 \rangle}$ représente le rayon de Porod et qui équivaut au rapport du troisième moment sur le deuxième moment de la distribution des rayons de bulles $N_b(R_b)$. Axelos et al., [117] ont associé ce rayon au rayon moyen des bulles aussi bien dans le cas de mousses *Bulk* humides que sèches. Ainsi, aux fins de simplification des termes utilisés, on décrira la taille moyenne des bulles à travers le rayon de Porod R_{po} qui s'exprime à l'aide de la formule suivante :

$$R_{po} = \frac{3\Phi S_g}{S/V} \quad (\text{III.43})$$

Paramètres fixes		Paramètres variables	
Contraste gaz/liquide [10^{10}cm^{-2}]	3.71	N_b	μ_b
MG C (71-112 μm)			
Ecart-type de la distribution (s)	0.57		
Paramètre de forme de la distribution (p)	1		
MG D (112-150 μm)			
Ecart-type de la distribution (s)	0.55		
Paramètre de forme de la distribution (p)	0.94		

Tableau 18 : Paramètres fixes et variables de modélisation des bulles.

c) Échelle de la lamelle

On entend ici par lamelle, le film liquide mince qui se trouve à la jonction entre deux bulles adjacentes et qui les séparent (cf. Figure 78.a et Figure 78.b). Le signal d'intensité $I_l(q)$, attribué à ces lamelles, apparaît entre 0.02 et 0.03 \AA^{-1} . Il traduit la quantité d'interfaces de ces lamelles dans tout le volume sondé et varie en fonction de la qualité de mousse (cf. Figure 74). Ce signal est situé entre celui des bulles et celui des micelles en interaction, et il est donc sensiblement influencé par le signal de ces dernières, d'où

l'importance de cette modélisation. Axelos et al., [117] montre en plus que le fait d'ajouter du sel dans la solution de tensioactifs décale le pic des micelles vers de plus faibles valeurs de q . Ce résultat s'appliquerait certainement à nos courbes car la solution de tensioactifs que nous avons utilisée contenait effectivement un peu de sel (0.2% en masse).

Pour la modélisation, nous avons choisi de décrire la jonction entre deux bulles par un cylindre plat de longueur $2h$ et de rayon a (cf. Figure 78.b). Dans l'hypothèse où les deux bulles adjacentes ont tendances à minimiser leur énergie surfacique, le rayon du cylindre⁶ a est relié au rayon de la bulle R_b par la formule suivante⁷ [11] :

$$a = \frac{\sqrt{3}}{2} R_b \quad (\text{III.44})$$

Ainsi l'intensité diffusée par les lamelles décrite (comme pour les bulles) par la loi suivante :

$$I_l(q) = \Delta(\overline{\text{SLD}})^2_{g/l} \int N_l(a, h) P(q, a, h) dh \quad (\text{III.45})$$

Où $P(q, a, h)$ représente le facteur de forme d'un cylindre et vaut :

$$P(q, a, h) = 16(\pi a^2 2h)^2 \int_0^1 \left(\frac{J_1(qa\sqrt{1-x^2}) \sin(qhx)}{q^2 a \sqrt{1-x^2}} \right)^2 dx \quad (\text{III.46})$$

Où $J_1(x)$ est la fonction de Bessel de premier ordre.

La loi statistique Log-normale a aussi été choisie pour décrire la distribution du nombre de lamelles par unité de volume :

$$N_l(a, h) = \frac{N_l}{c_l} \frac{1}{h^p} \exp\left(-\frac{\ln(h/\mu_{la})^2}{2s^2}\right) \quad (\text{III.47})$$

Avec

⁶ Notons que $a \gg h$

⁷ Dans la modélisation, on utilisera R_{po} à la place de R_b pour cette formule

$$c_l = \sqrt{2\pi} s \mu_{la}^{1-p} \exp\left(-p \frac{s^2}{2}\right) \quad (\text{III.48})$$

Où s représente l'écart-type, p le paramètre de forme de la distribution et μ_{la} le paramètre d'espérance de la distribution de l'épaisseur des lamelles. Et c_l est choisi de telle sorte que :

$$\int_0^{\infty} N_l(a, h) dh = N_l \quad (\text{III.49})$$

Où N_l représente le nombre de lamelles par unité de volume diffusant.

Pour la modélisation, nous avons choisi un paramètre de forme de la distribution égal à 1 et un écart-type de 0.25. Les paramètres d'ajustement sont alors la densité volumique des lamelles N_l et l'espérance sur la distribution en épaisseur μ_{la} . On ignore là-aussi les interactions possibles entre les lamelles ($S(q) = 1$). Le Tableau 19 résume les paramètres de modélisation de l'intensité $I_l(q)$ des bulles.

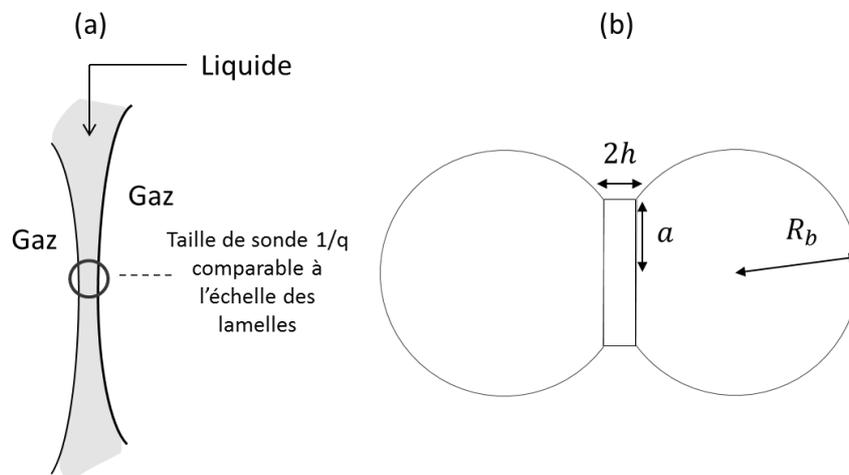


Figure 78 : (a) Schéma illustrant la lamelle de mousse avec la taille de sonde $1/q$ et (b) schéma illustrant la lamelle comme un cylindre qui représente la jonction entre les deux bulles.

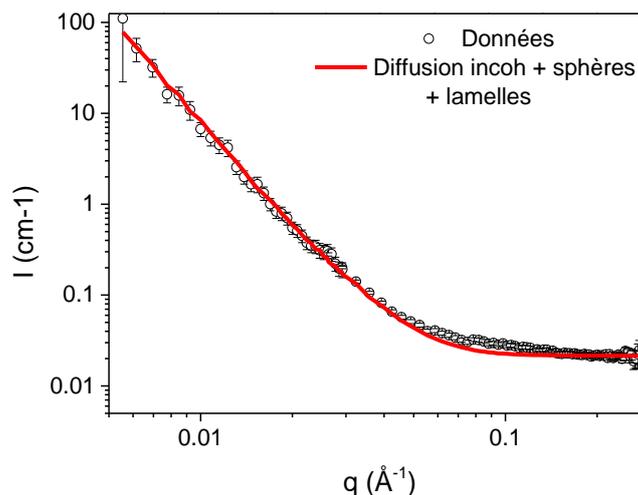


Figure 79 : Modélisation du plateau de la diffusion incohérente, des sphères et des lamelles sur le spectre de diffusion de la mousse

Paramètres fixes		Paramètres variables		
Contraste gaz/liquide [10^{10}cm^{-2}]	3.71	N_l	μ_{la}	a
Ecart-type de la distribution (s)	0.25			
Paramètre de forme de la distribution (p)	1			

Tableau 19 : Paramètres fixes et variables pour la modélisation des lamelles.

d) Échelle des micelles

Les micelles ont largement été étudiées par la diffusion de neutrons aux petits angles [134]. En terme de modélisation, nous avons utilisé des valeurs données dans la littérature [113, 135] et qui décrivent la forme et l'agrégation des tensioactifs de SDS en solution. Pour simplifier, nous avons considéré des modèles sphère-couronne (cf. Figure 80.b) où les têtes polaires sont non hydratées avec une distribution log-Normale d'écart-type égale à 0.25 et un paramètre de forme égal à 1. L'ajustement des courbes est obtenu en faisant varier la densité volumique de micelles N_{mic} et leur fraction volumique η . Ces derniers représentent les paramètres variables. Le Tableau 20 ci-dessous résume les différents paramètres constants utilisés pour l'ajustement du signal des micelles.

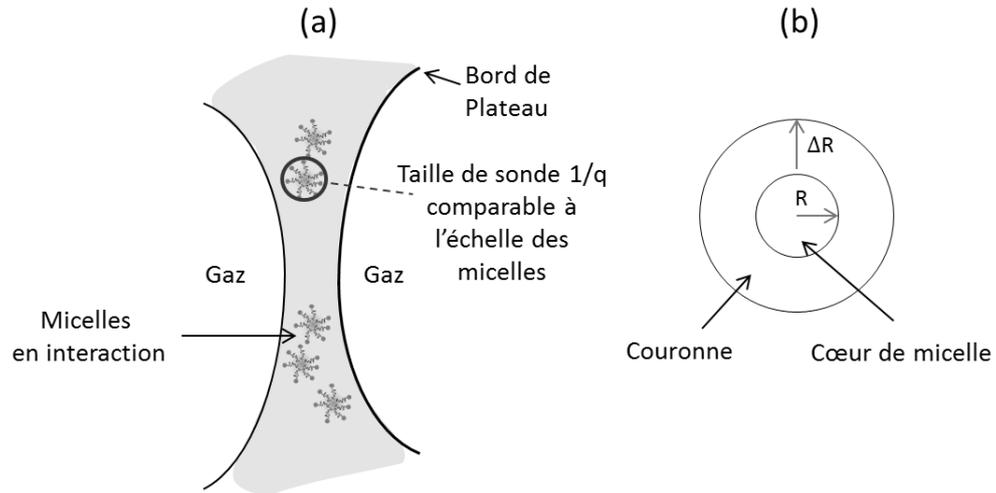


Figure 80 : (a) Schéma illustrant les micelles dans la phase liquide de la mousse avec la taille de sonde de mesure $1/q$ (b) Schéma d'une micelle sous forme de sphère-couronne.

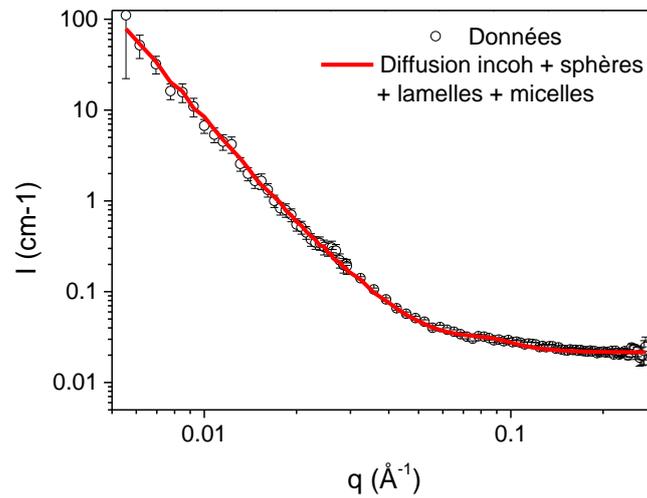


Figure 81 : Modélisation du plateau de la diffusion incohérente, des sphères, des lamelles et des micelles sur le spectre de diffusion de la mousse.

Paramètres pour la modélisation du facteur de forme $P(q)$		Paramètres pour la modélisation du facteur de structure $S(q)$	
Longueur de chaîne [nm]	1.8	Rayon de micelle [nm]	2.2
Longueur de la couronne [nm]	0.4	Charge Z [-1.6 10 ⁻¹⁹ C]	26
Contraste chaîne/liquide de match [10 ¹⁰ cm ⁻²]	4.1	Température [K]	293
Contraste cœur/liquide de match [10 ¹⁰ cm ⁻²]	0.66	Constante diélectrique de l'eau (20°C)	80.4
		Sel [M]	0.034

Tableau 20 : Paramètres fixes de modélisation des micelles.

B. Influence de la qualité de la mousse sur son écoulement (Expérience LLB)

La mousse est influencée par les conditions d'injection et notamment par la qualité de mousse [48, 59]. Notre objectif ici est de mesurer et de suivre l'évolution de la taille des bulles à travers les variations du rayon de Porod lors de l'écoulement de la mousse dans le milieu poreux en fonction des conditions d'injections. Il est aussi important de montrer comment cette évolution (échelle du micromètre) est corrélée aux mesures macroscopiques réalisées à l'échelle de la cellule (plusieurs centimètres).

1. Évolution du gradient de pression

L'évolution du gradient de pression aux bornes de la cellule est présentée sur la Figure 82. Les acquisitions de pression sont réalisées toutes les cinq secondes alors que l'acquisition SANS dure quelques minutes. Ainsi, chaque point de la Figure 82 représente une moyenne sur le temps d'acquisition lors de l'écoulement. Chaque qualité de mousse a été représentée avec une couleur particulière afin de distinguer le passage d'une qualité de mousse à l'autre. Cette courbe montre que le gradient de pression continue d'augmenter pour les différentes qualités de mousse entre 0.7 et 0.9. Lorsqu'on passe à une qualité de mousse supérieure de 0.98, on observe une chute du gradient de pression. Ceci est la signature du passage du régime basse qualité à un régime haute qualité représenté par les traits verticaux en pointillés sur la même figure. Pour tous les f_g nous avons attendu la stabilisation de la pression avant de passer à la qualité de mousse suivante. On remarque que même à une vitesse interstitielle totale assez élevée de 241 $\mu\text{m/s}$, on n'arrive à atteindre le palier qu'au bout de plusieurs

centaines de volume de pores injectés ce qui correspond par exemple à environ 33 heures pour la première qualité de mousse f_g 0.5.

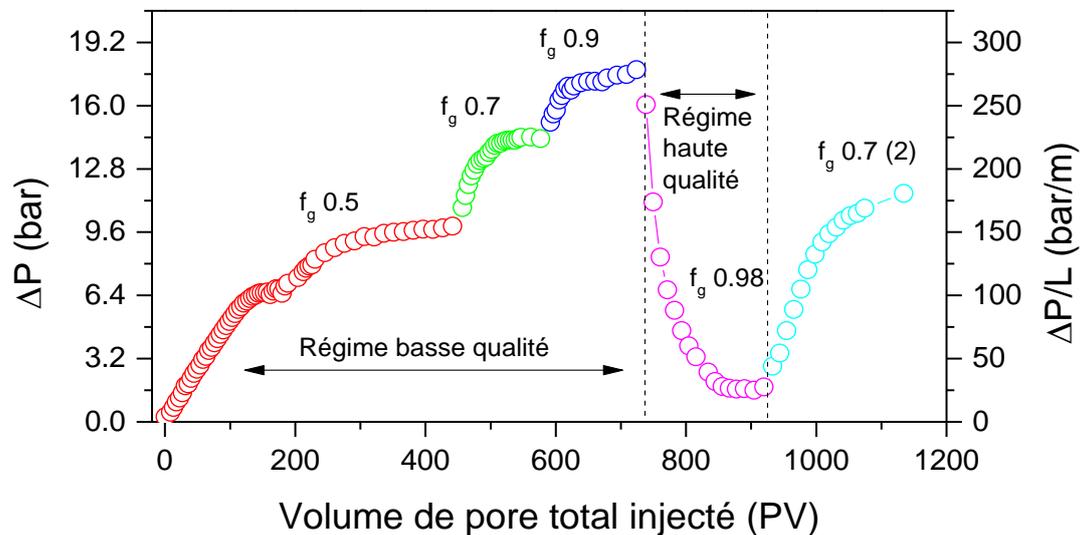


Figure 82 : Évolution de la chute de pression ΔP en fonction du volume de pore injecté pour l'expérience LLB, à différentes qualités de mousse injectées.

2. Exemple de spectres modélisés

La modélisation de quelques spectres de diffusion à différentes qualités de mousse à l'état stationnaire est présentée dans la Figure 83. Cette modélisation est réalisée à l'aide du logiciel SasFit qui permet d'intégrer les quatre contributions des intensités diffusées indépendamment ; bulles, lamelles, micelles et diffusion incohérentes, et de les sommer. On arrive à ajuster correctement les données expérimentales issues des mesures SANS. Les paramètres d'ajustement sont donnés dans le Tableau 21. On remarque que la densité de bulles et de lamelles augmentent en passant de la qualité de mousse 0.5 à 0.9 puis diminuent en passant à une qualité de mousse de 0.98. Les valeurs de ces deux densités sont très comparables. L'épaisseur de lamelles en revanche ne change pas beaucoup et varie entre 5 et 6 nm. De telles épaisseurs de lamelles rendent compte de films liquides très fins qui séparent les bulles et seraient associées à des pressions de disjonction certainement élevées, à la limite de la rupture [37]. Le sel ajouté serait aussi un facteur favorisant l'écrantage des molécules de tensioactifs et la diminution de l'épaisseur de la double couche électrique qui caractériserait un film liquide. Par ailleurs, le nombre de micelles par unité de volume diminue de manière continue en fonction de la qualité de mousse. Ce qui est logique, puisque la fraction liquide diminue en augmentant la quantité de gaz dans le milieu. On peut voir cela d'une autre

manière, à travers la lecture de la variation de la fraction volumique de micelles η qui augmente lorsque la qualité de mousse f_g augmente.

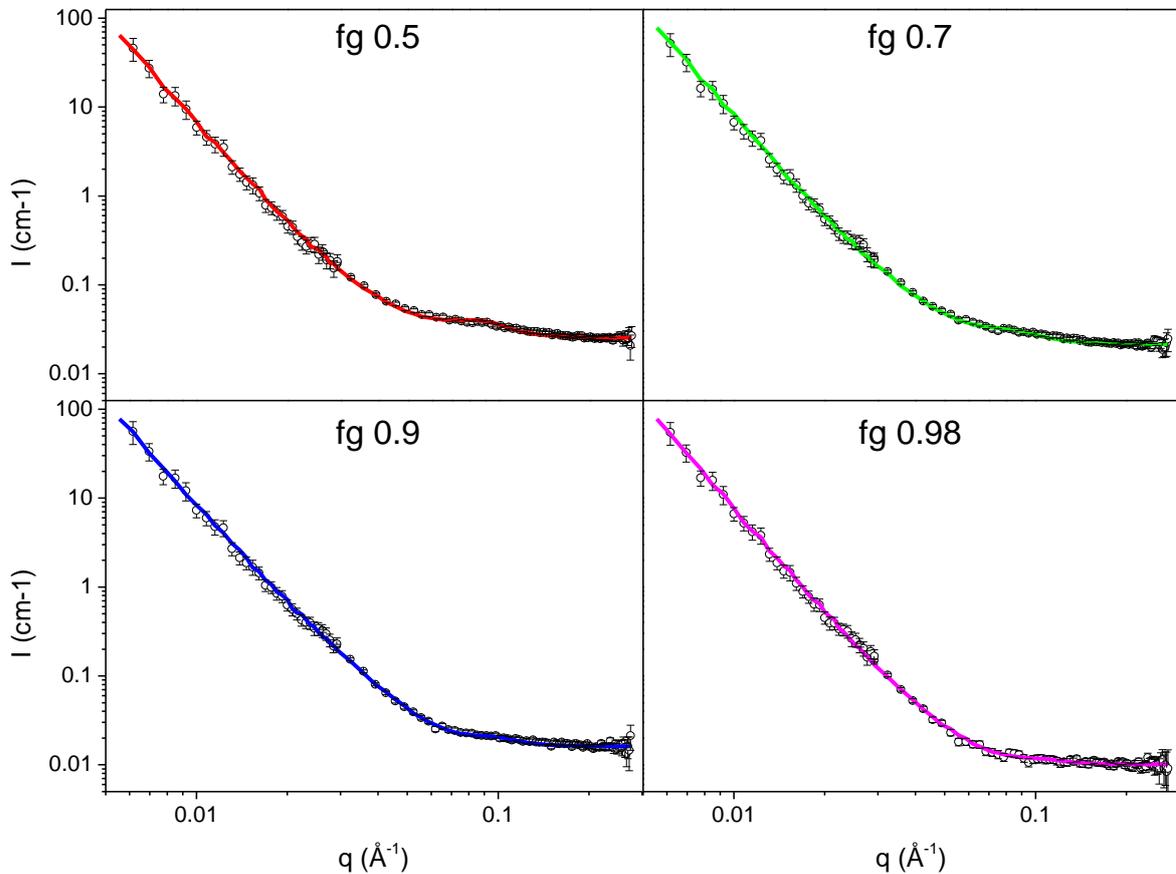


Figure 83 : Spectres de diffusion pour quatre qualités de mousses à l'état stationnaire (en rond) et modélisation des données à l'aide du logiciel SaSFit (lignes). Expérience LLB.

Paramètres Qualité de mousse	Bulles			Lamelles			Micelles	
	N_b (cm^{-3})	μ_b (μm)	R_{po} (μm)	N_l (cm^{-3})	μ_{la} (nm)	a (μm)	N_{mic} (cm^{-3})	η
0.5	$5.5 \cdot 10^7$	7.3	16.5	$3.0 \cdot 10^7$	5	14.3	$9.0 \cdot 10^{15}$	0.09
0.7	$9.0 \cdot 10^7$	6.2	13.8	$5.0 \cdot 10^7$	5	12	$5.0 \cdot 10^{15}$	0.08
0.9	$9.0 \cdot 10^7$	6.3	13	$7.0 \cdot 10^7$	6	11.3	$3.0 \cdot 10^{15}$	0.12
0.98	$7.2 \cdot 10^7$	6.9	16.6	$1.8 \cdot 10^7$	5.5	14.3	$1.0 \cdot 10^{15}$	0.18

Tableau 21 : Paramètres utilisés pour l'ajustement des spectres de diffusion à différentes qualité de mousse présentés dans la Figure 83.

3. Évolution de la saturation de gaz locale

A partir des valeurs moyennes des plateaux de la diffusion incohérente, on peut estimer la fraction volumique locale qui représente la saturation de gaz S_g ⁸ avec la formule suivante :

$$S_g = \frac{I_{inc_l} - I_{inc_m}}{I_{inc_l} - I_{inc_s}} \quad (\text{III.50})$$

Où I_{inc_l} , I_{inc_s} et I_{inc_m} représentent les valeurs moyennes des plateaux (le fond plat) du signal de diffusion incohérente à très grand q pour le milieu saturé avec le liquide de *match* (indice l), le milieu à l'état sec (indice s) et le milieu poreux en présence de mousse (indice m) respectivement.

L'augmentation de saturation en gaz est corrélée avec l'augmentation du gradient de pression, et ce dès l'injection de la mousse à un f_g de 0.5. Il est à noter qu'il était difficile de prendre des acquisitions lors du passage du premier front de mousse qui balaye la phase liquide de saumure sur une durée très courte par rapport au temps de mesure. Par conséquent, la saturation de gaz mesurée pendant cette phase transitoire, entre 0 et 150 PV environ, serait liée majoritairement à l'établissement du deuxième front de mousse dans le milieu poreux (cf. Chapitre 2). La Figure 84 montre que la saturation en gaz devient constante lorsqu'on arrive au niveau du palier de pression. La variabilité de la mesure de S_g qu'on peut observer lors du régime transitoire pour les qualités de mousse à 0.5 et 0.7 sont attribués au fait que les acquisitions sont réalisées aux petits angles uniquement pour ces données-là.

Globalement, on observe qu'il y'a une faible augmentation de la saturation de gaz lorsqu'on passe d'une qualité de mousse à une autre. La Figure 84 montre que l'évolution de la saturation de gaz en fonction de la qualité de mousse en régime basse qualité existe bien. Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation de la quantité de gaz piégée lors du franchissement des paliers de qualités de mousses successives. Le passage de l'état stationnaire de f_g 0.5 à f_g 0.9 permet d'enregistrer une augmentation relative de S_g égale à

⁸ Nous avons pris ici la même notation pour la saturation de gaz que dans le premier chapitre, pour montrer qu'il s'agit de la même quantité mesurée, malgré la différence des techniques. Notons qu'il s'agit ici d'une saturation de gaz locale moyennée sur la taille du faisceau.

10.6% en comparaison avec le gradient de pression qui augmente de 80%. Le passage à une qualité de mousse encore plus élevée de 0.98 montre une très légère augmentation de la saturation de gaz au moment où le gradient de pression diminue fortement. Lorsqu'on revient à une qualité de mousse f_g 0.7 (cf. couleur cyan sur la Figure 84) à partir de f_g 0.98, on remarque que la saturation en gaz diminue à nouveau puis augmente légèrement (alors que le gradient de pression augmente largement) pour s'établir à des valeurs comparables au premier f_g 0.7 (cf. couleur verte sur la Figure 84).

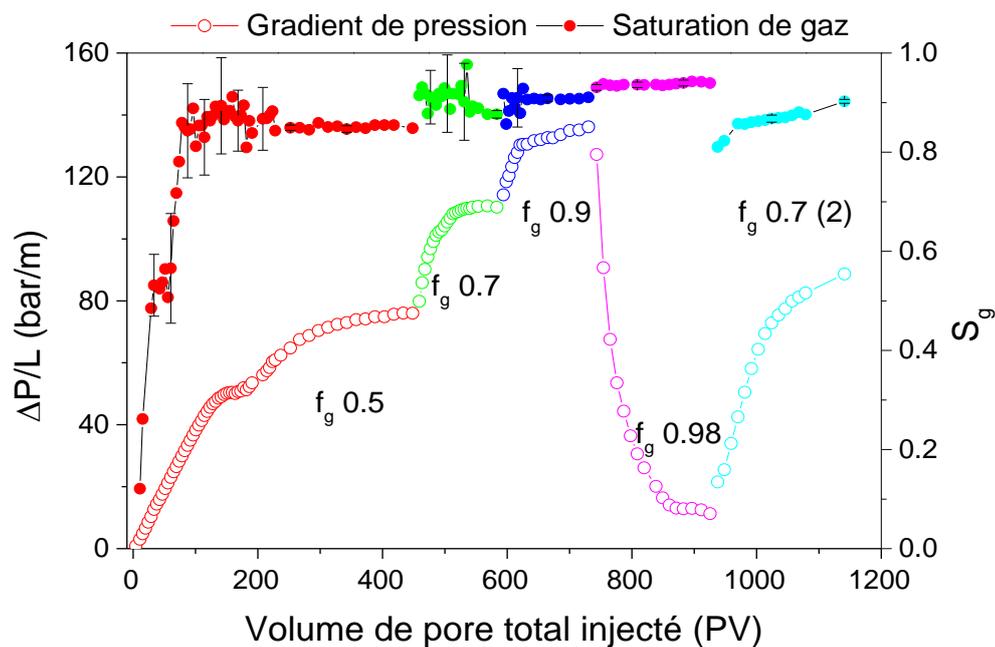


Figure 84 : Évolution du gradient de pression et de la saturation de gaz en fonction du volume de pore injecté à différentes qualités de mousse injectées.

4. Évolutions de la surface spécifique et de la taille moyenne des bulles

a) Surface spécifique moyenne des bulles

D'après la Figure 85, on remarque que la surface spécifique des bulles augmente durant le 1^{er} régime transitoire qui décrit la première qualité de mousse à f_g 0.5, puis se stabilise lorsqu'on arrive au palier. Cette tendance se répète pour les qualités de mousse suivantes à f_g 0.7 puis à f_g 0.9. Pour cette dernière qualité de mousse (couleur bleu), on atteint une surface spécifique maximale d'environ 1000 cm^{-1} , qui est proche mais inférieure à la surface spécifique mesurée à l'état sec (1045.3 cm^{-1}) (cf. Tableau 17). Ces valeurs couplées

avec les mesures de saturation en gaz élevée sur la Figure 84, révèle une structure de mousse dense et sèche où la fraction liquide y est faible.

Lorsqu'on passe en régime haute qualité (f_g de 0.98 (couleur magenta)), on observe une chute du gradient de pression significative de 140 bar/m à environ 10 bar/m soit une variation relative d'environ 130%. Au même moment, la surface spécifique des bulles voit sa valeur diminuer de 1000 cm^{-1} à seulement 800 cm^{-1} , soit une variation relative de 25%. Le gradient de pression et la surface spécifique qui étaient corrélées pour les mousses de basse qualité ne le sont plus pour cette qualité de mousse de 0.98. Ceci pourrait être expliqué de la manière suivante :

- La forte diminution de la pression correspondrait à une rupture des lamelles qui crée une brèche dans la structure de la mousse et un chemin préférentiel du gaz dans le milieu poreux est alors créé (cf. schéma sur la Figure 86). Ainsi la mobilité du gaz dans le milieu poreux augmente.
- La faible diminution de la surface spécifique par rapport à la forte diminution du gradient de pression montre que la structure globale de la mousse reste intacte. N'oublions pas que la mesure SANS est moyennée sur un volume poreux sondé par le faisceau de neutrons- d'environ 0.014 cm^3 . Ce volume contiendrait une dizaine de milliers de pores si on considère des pores d'une dizaine de microns de taille. Si on imagine que la mousse occupe tout l'espace poreux alors il suffit que quelques lamelles se rompent pour créer un chemin pour le gaz et ces lamelles ne représenteront qu'une quantité infinitésimale par rapport à l'ensemble de la mousse. En effet, à f_g 0.98 on remarque que l'on revient aux valeurs de S/V proches de celles obtenues au palier à f_g 0.5, soit la première structure de la mousse au premier palier. Ceci pourrait aussi indiquer que le comportement et la géométrie de la mousse sont dictés par la première qualité de mousse ainsi que par le réseau poreux (ce dernier point est discuté plus loin).

Enfin, lorsqu'on revient à une qualité de mousse de 0.7, on observe une augmentation de la surface spécifique qui a tendance à s'établir aux mêmes valeurs observées pour le premier f_g 0.7 et le gradient de pression remonte très vite, ce qui va dans le sens d'une mousse déjà préformée. Ce point démontre la capacité de la mousse à se régénérer en « mousse forte » après avoir subi le phénomène dit de « coalescence ».

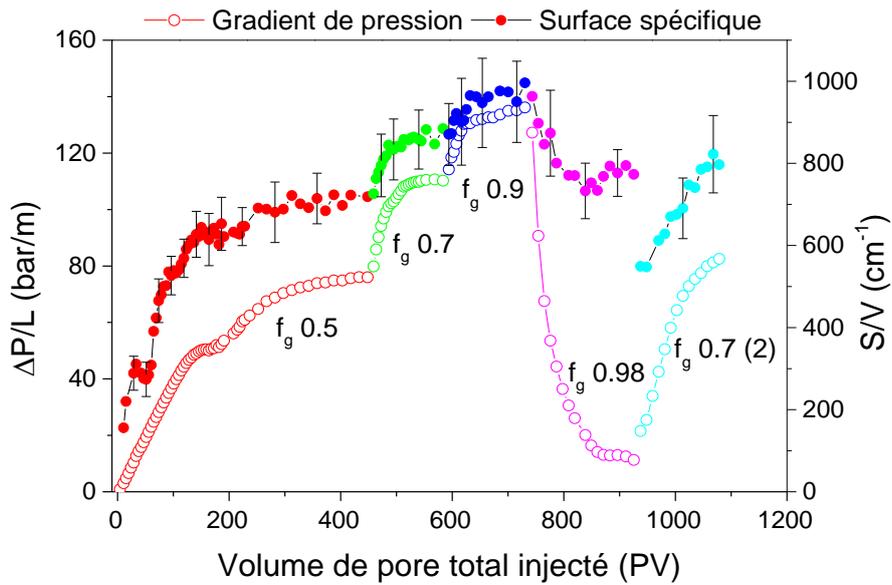


Figure 85 : Évolution du gradient de pression et de la surface spécifique des bulles en fonction du volume de pore injecté

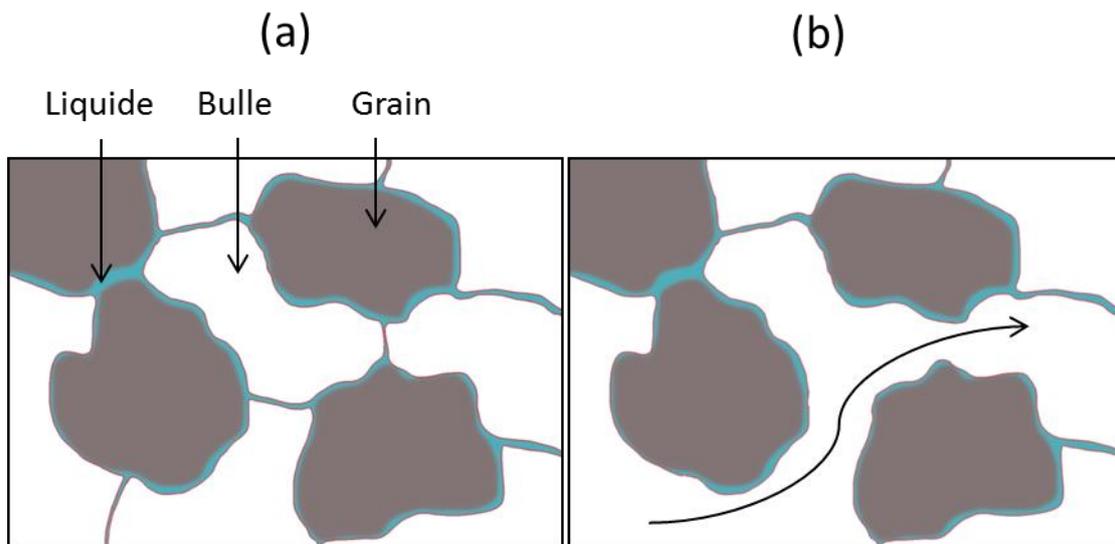


Figure 86 : (a) Schéma de mousse en milieu poreux. (b) Schéma de rupture des lamelles et création d'un chemin de percolation de gaz

b) Rayon de Porod des bulles

(i) Régime basse qualité

La taille de bulle moyenne associée au rayon de Porod caractérisant les bulles semble augmenter au tout début (entre 0 et 50 PV), passant de 11 à 29 μm puis diminuer au fur et à mesure de l'injection durant tout le régime basse qualité, comme cela est montré sur la Figure

87. La toute première phase d'augmentation de la taille de bulle (entre 0 et 50 PV) est expliquée par l'augmentation rapide de la saturation de gaz où S_g passe de 0.1 à 0.6 (cf. Figure 84). La surface spécifique augmente aussi pendant ce temps-là mais à une vitesse moins rapide passant de 150 cm^{-1} à 300 cm^{-1} (cf. Figure 85). Il est difficile de statuer sur l'état de la mousse durant cette phase. En revanche, on peut affirmer que la mousse était déjà formée et qu'on pouvait la voir sortir du milieu poreux. La taille de bulle commence à décroître à partir de 50 PV jusqu'à la fin de la qualité de mousse f_g 0.9, tandis que la saturation de gaz et la surface spécifique continuent à augmenter entre 50 PV et 150 PV environ. Cette phase de décroissance rapide de la taille de bulle entre 50 et 150 PV pourrait rendre compte de la texturation de la mousse au sein du milieu poreux, qui pourrait correspondre à la phase de désaturation liquide secondaire définie au premier chapitre et visualisée par tomographie X dans le deuxième chapitre⁹. Une quasi-stabilisation est observée lorsqu'on arrive à 200 PV environ.

Par ailleurs, le passage aux qualités de mousse supérieures à 0.7 et 0.9 engendre une diminution continue de la taille de bulle pour arriver à une limite minimale de $12.8 \mu\text{m}$ pour le dernier point de mesure.

(ii) Régime haute qualité

Le passage à la qualité de mousse f_g 0.98 est marqué par une légère baisse de la surface spécifique (alors que la saturation de gaz n'a augmenté que de 0.02) comme discuté avant. Ceci se traduit par une augmentation en taille des bulles. Enfin, on peut penser que le régime de coalescence induit un double effet d'augmentation de la taille de bulle et de rupture de certaines lamelles (gradient de pression et surface spécifique dé-corrélées).

(iii) Reformation d'une mousse forte

Une mousse forte est reformée lorsqu'on revient à une qualité de mousse de 0.7 (cf. couleur cyan sur la Figure 87). Ceci est démontré par la re-diminution de la taille des bulles et l'augmentation du gradient de pression durant cette phase. Ainsi la restructuration de la mousse est possible après la génération d'une mousse grossière. On peut affirmer que les

⁹ A noter que les incertitudes calculées durant cette première phase sont relativement grandes à cause de l'acquisition SANS qui s'est faite uniquement en configuration petits angles jusqu'à 250 PV.

lamelles rompues se sont régénérées pour former des bulles de plus en plus petites et diminuer la mobilité de gaz une nouvelle fois.

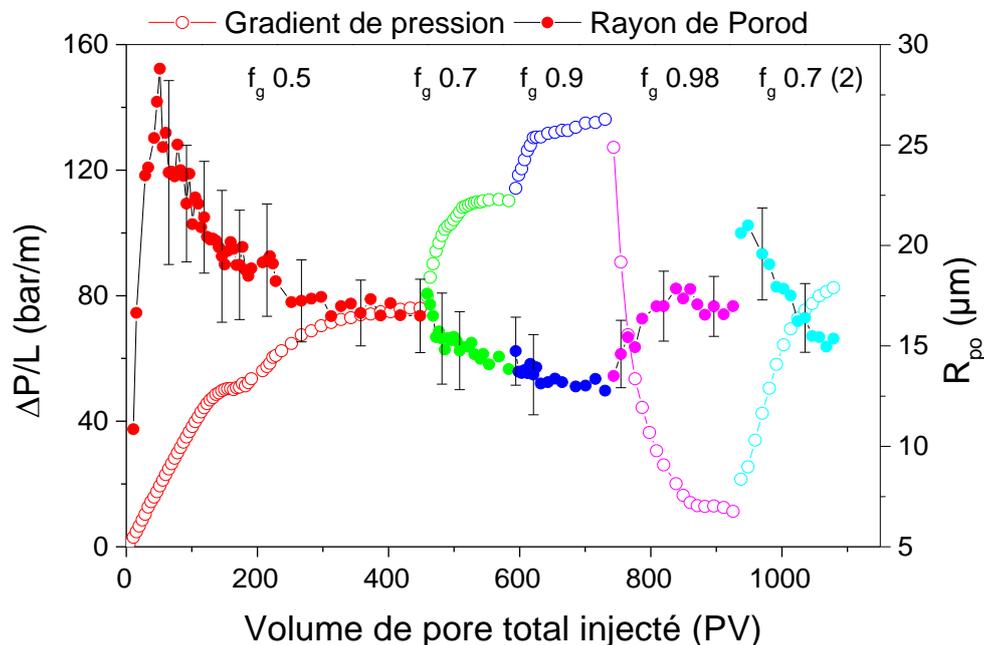


Figure 87 : Évolution du gradient de pression $\frac{\Delta P}{L}$ et du rayon de Porod R_{po} en fonction du volume de pore total injecté. Dans l'hypothèse de bulles sphériques.

C. Comportement de la mousse le long du milieu poreux (Expérience ILL)

Dans cette section, nous présenterons les résultats de l'expérience d'écoulement de mousse dans le milieu granulaire D (112-150 μm). Il faut noter que nous avons choisi une longueur de cellule plus grande (13 cm) que pour l'expérience LLB (6.4 cm) afin de pouvoir réaliser des acquisitions à différentes distances de l'entrée de la cellule.

1. Description de l'expérience

La Figure 88 représente l'évolution du gradient de pression durant l'expérience ILL. Les points sur les courbes représentent les données acquises à l'ILL. Il faut noter aussi qu'une erreur de manipulation des conditions d'écoulement s'est produite au milieu de l'expérience (vers 210 PV), ce qui a induit une variation dans la pression (Ceci est représenté en vert avec un fond grisé sur la Figure 88). Les données relatives à cette partie de la courbe ne seront pas prises en compte par la suite.

On remarque une même évolution de la pression; à savoir une phase transitoire suivie d'une phase stationnaire, pour les deux qualités de mousse testées. En revanche, nous n'avons pas pu observer la coalescence durant cette expérience, i.e. une chute de pression aux qualités de mousse auxquelles nous avons travaillé. Il est probable que la qualité de mousse critique se trouve à une valeur plus grande que 0.98 ou qu'il y a eu une influence de la chute de pression, durant l'erreur de manipulation, sur l'évolution ultérieure du gradient de pression. Néanmoins, cette expérience visait particulièrement l'étude du comportement de la mousse le long du milieu poreux, ce qui sera discuté par la suite.

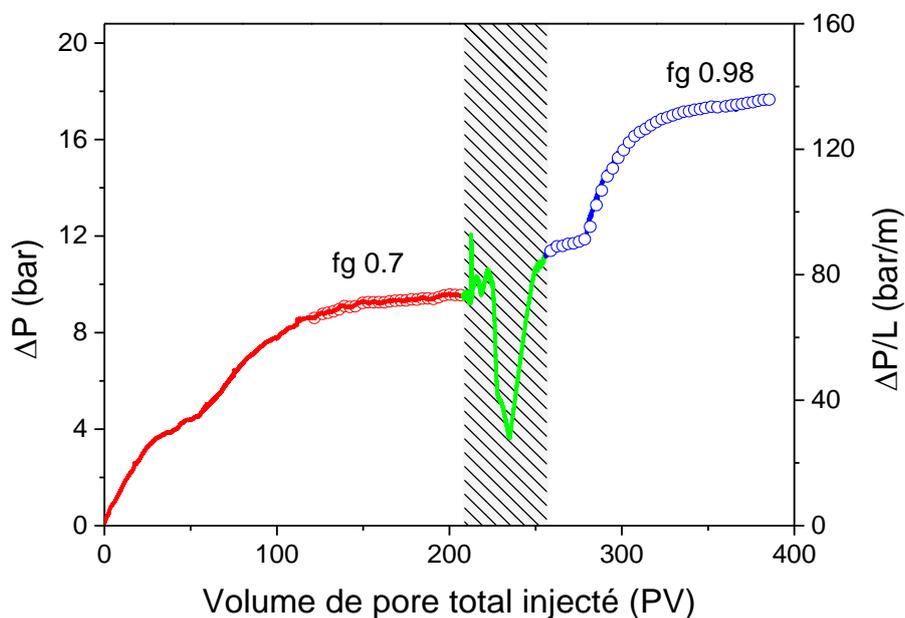


Figure 88 : Évolution de la chute de pression ΔP en fonction du volume de pore injecté pour l'expérience ILL, à différentes qualités de mousse injectées. La zone grisée correspond à une erreur expérimentale et ne sera pas pris en compte

Un exemple de spectres SANS est présenté sur la Figure 89.a pour les qualités de mousse 0.7 et 0.98. Les spectres de référence (milieu sec, saturé en conditions de match et celui de la solution de tensioactifs) y ont été rajoutés. On observe le même type de courbes que celles décrites précédemment, i.e. un modèle de Porod en q^{-4} pour les faibles valeurs de q . La Figure 89.b, donne une représentation de Iq^4 en fonction de q , après soustraction du fond plat de la diffusion incohérente. Cette représentation permet de mieux visualiser les différentes contributions observées sur les courbes. On voit un 1^{er} plateau représentant les bulles, puis un 2^{ème} signal représentant les lamelles et enfin le signal des micelles. Il est à noter que le signal des micelles est largement plus atténué à f_g 0.98 à cause de la faible

fraction liquide présente dans la mousse par rapport à f_g 0.7. En revanche, le signal des lamelles forme un pic bien distinct à f_g 0.98.

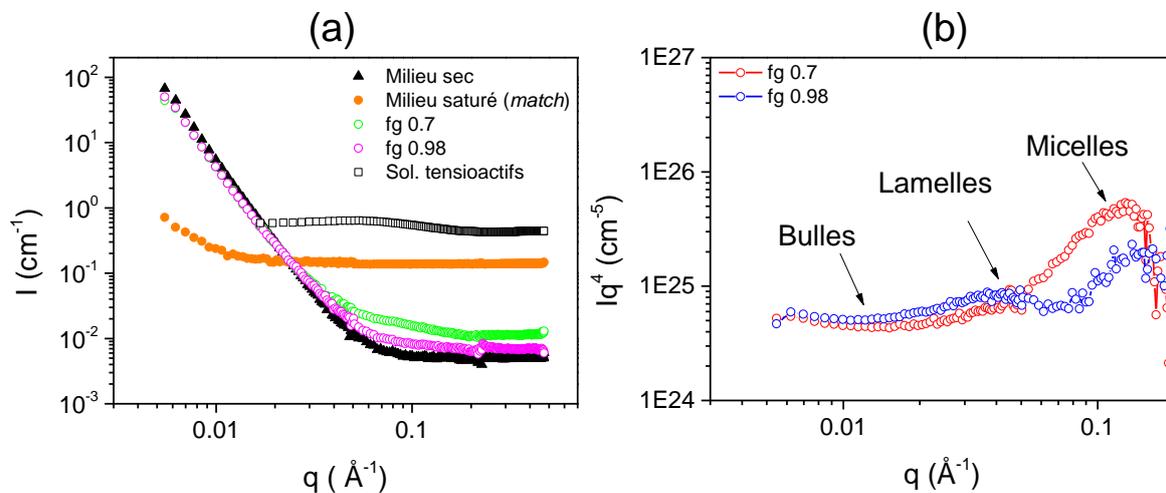


Figure 89: Représentation des spectres de diffusion pour l'expérience ILL à différentes qualités de mousse en (a) $I(q)$ en fonction de q et en (b) Iq^4 en fonction de q . Les spectres de diffusion de la solution de tensioactifs, du milieu poreux à l'état sec et à l'état saturé en conditions de *match* ont été ajoutés sur la figure (a).

2. Modélisation des spectres de diffusion

La méthodologie de modélisation des spectres de diffusion a été présentée dans la section précédente (Expériences LLB). Nous avons appliqué cette modélisation pour différents spectres de diffusion représentant des acquisitions à trois positions différentes : à 2.5cm, 6.1 cm et 9.7 cm depuis l'entrée de la cellule. Ces courbes modélisées sont représentées sur la Figure 90 et les valeurs correspondantes aux paramètres d'ajustement sont présentées dans le Tableau 22. La modélisation des spectres obtenus passent nécessairement par la prise en considération des quatre contributions des paramètres géométriques cités auparavant : sphère pour les bulles, cylindres plats pour les lamelles, sphère cœur-couronne pour les micelles et le signal de bruit de fond plat aux très grandes valeurs de q .

La densité volumique de bulle semble varier systématiquement de l'entrée de la cellule à la sortie aussi bien pour la qualité de mousse f_g à 0.7 qu'à 0.98. En revanche, la taille de bulle décrite par le rayon de Porod R_{po} diminue en fonction de la distance depuis l'entrée. La densité de lamelles est environ deux fois plus faible que la densité de bulles et diminue en fonction de la distance pour f_g 0.98. Par contre, la densité de lamelles semble rester constante jusqu'à 6.1 cm et diminuer à 9.7 cm dans le cas de la qualité de mousse 0.7. Par ailleurs, le

nombre de micelles par unité de volume N_{mic} diminue globalement lorsque la qualité de mousse augmente, exactement comme dans le cas de l'expérience LLB (cf. paragraphe (III.B)). En plus, on remarque que la quantité de micelles diminue en fonction de la distance depuis l'entrée.

Il est intéressant de noter que les épaisseurs de films obtenues à travers cette modélisation sont faibles (entre 3 et 7 nm) et restent comparables à celles obtenues pour l'expérience LLB. En revanche, ces épaisseurs ne semblent pas présenter une tendance particulière notamment en fonction de la qualité de mousse, où on voit une augmentation alors que la fraction de gaz (f_g) est augmentée. On peut en déduire que le SANS ne donne ici qu'un ordre de grandeur sur l'épaisseur moyenne de la lamelle. En revanche, on peut accorder une plus grande confiance à la sensibilité des variations de la densité des bulles N_b et de la densité de lamelles N_l qui traduisent la variation de l'intensité diffusée par chaque constituant de la mousse.

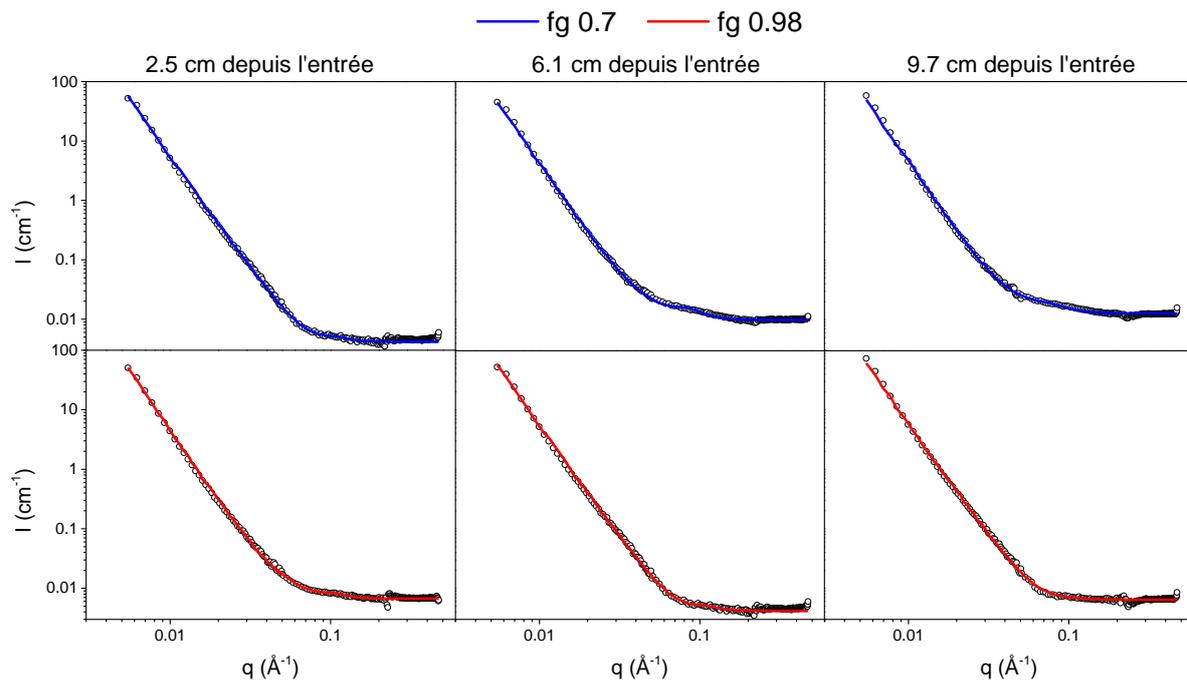


Figure 90 : Spectres de diffusion pour les deux qualités de mousse 0.7 et 0.98 à l'état stationnaire et à trois positions différentes depuis l'entrée de la cellule (en rond) et modélisation des données à l'aide du logiciel SaSFit (lignes). Expérience ILL.

Paramètres Qualité de mousse	Bulles			Lamelles			Micelles	
	N_b (cm^{-3})	μ_b (μm)	R_{po} (μm)	N_l (cm^{-3})	μ_{la} (nm)	a (μm)	N_{mic} (cm^{-3})	η
0.7 (2.5 cm)	$1.04 \cdot 10^7$	12.7	31.2	$5.5 \cdot 10^6$	3.5	27.0	$3.2 \cdot 10^{15}$	0.09
0.7 (6.1 cm)	$1.64 \cdot 10^7$	11.0	26.8	$5.5 \cdot 10^6$	4.1	23.2	$3.0 \cdot 10^{15}$	0.08
0.7 (9.7 cm)	$2.1 \cdot 10^7$	10.1	24.6	$5.0 \cdot 10^6$	4	21.3	$2.5 \cdot 10^{15}$	0.05
0.98 (2.5 cm)	$1.85 \cdot 10^7$	10.7	27.4	$6.5 \cdot 10^6$	3	23.7	$1.2 \cdot 10^{15}$	0.2
0.98 (6.1 cm)	$2.8 \cdot 10^7$	9.3	21.0	$8 \cdot 10^6$	7	18.2	$6.0 \cdot 10^{14}$	0.2
0.98 (9.7 cm)	$3.6 \cdot 10^7$	8.5	18.7	$1.0 \cdot 10^7$	7	16.2	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.15

Tableau 22 : Paramètres utilisés pour l'ajustement des spectres de diffusion à différentes qualité de mousse et aux différentes positions présentés dans la Figure 90.

3. Évolution de la saturation de gaz locale

L'évolution de S_g en fonction de la distance a été représentée sur la Figure 91. On remarque que la saturation de gaz est légèrement plus élevée à une qualité de mousse de 0.98 (S_g de 0.96 en moyenne) qu'à une qualité de mousse de 0.7 (S_g de 0.91 en moyenne). En revanche, S_g est quasi-constante le long du milieu poreux avec un léger effet de dôme au centre de la cellule. La baisse de S_g au niveau de l'entrée (entre 2.5 et 4 cm) serait attribuée aux effets d'entrée dus à la co-injection et à la formation de la mousse à cet endroit. Tandis que la baisse de S_g mesurée au niveau de la sortie (entre 8 et 10 cm) serait due à un éventuel effet de rétention capillaire du liquide à cause du changement abrupt de perméabilité entre le milieu poreux et les tubings de sortie des fluides. Les deux phénomènes ont été discutés dans le cas des observations des écoulements de mousse dans une roche à l'aide du scanner à tomographie X, au chapitre 2.

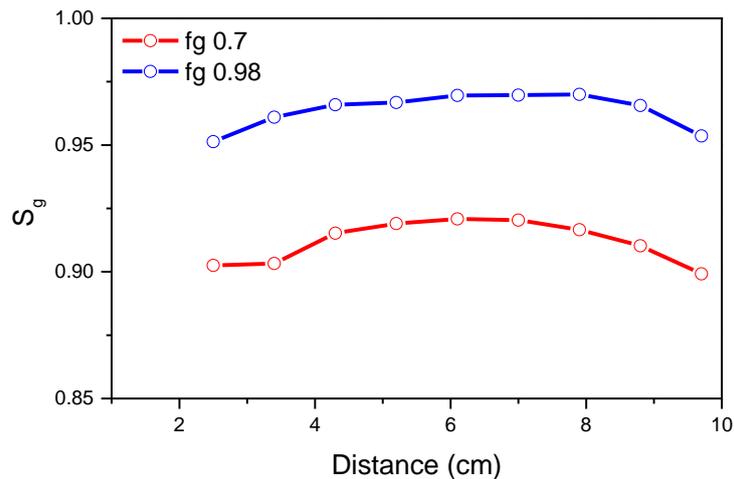


Figure 91 : Saturation de gaz en fonction de la distance pour l'expérience à l'ILL

4. Évolution de la taille des bulles en fonction du gradient de pression

L'évolution du rayon de Porod en fonction de la distance est présentée dans la Figure 92.a pour la qualité de mousse 0.7 et Figure 92.b pour la qualité de mousse 0.98. Chaque cycle de mesures réalisées entre l'entrée et la sortie représente un sous-groupe de mesure et est identifié par son gradient de pression moyen et son écart-type par une couleur différente (cf. légendes sur les Figure 92.a et Figure 92.b). Un cycle de mesure correspond à 3 positions (entrée, milieu et sortie espacées de 3.6 cm). A l'état stationnaire et pour chaque qualité de mousse, nous avons réalisé des mesures moins espacées (1 cm de distance entre 2 points d'acquisition), ce qui nous a permis d'avoir 9 valeurs au total pour chaque palier (représentées par la couleur bleu sur la Figure 92.a et par la couleur orange sur la Figure 92.b).

Ces deux figures montrent toutes les deux que les bulles diminuent en taille de l'entrée vers la sortie. La pression amont (en entrée) étant très supérieure à la pression aval (en sortie), on aurait pu s'attendre à une taille de bulles plus petite en entrée. Le fait que les bulles soient plus petites en sortie montre le rôle prépondérant du milieu poreux sur la texture de la mousse.

Les mesures correspondant à la qualité de mousse 0.7 ont été quasiment toutes réalisées à l'état stationnaire ou proche de l'état stationnaire ce qui explique la faible variation du gradient de pression. On note une légère diminution de la taille de bulle en fonction du gradient de pression. En revanche, les mesures effectuées à f_g 0.98 montrent une décroissance significative du gradient de taille des bulles (entre l'entrée et la sortie) entre le moment où on

a commencé l'injection à $f_g = 0.98$ ($\frac{\Delta P}{L} \sim 88.6$ bar/m) et le dernier point de mesure où le gradient de pression était stable dans le temps (~ 136 bar/m).

De ces mesures, on déduit qu'il existe un gradient de taille de bulle assez fort à l'état transitoire, lors du passage d'une qualité de mousse à une autre, et qui a tendance à s'affaiblir lorsqu'on atteint l'état stationnaire.

De plus, on remarque que les bulles ont tendance à converger vers une taille moyenne quasi-unique quelque-soit l'état d'injection, transitoire ou stationnaire. Ceci sera discuté en comparant les tailles caractéristiques des pores et des seuils avec les tailles moyennes des bulles dans la section IV de ce chapitre.

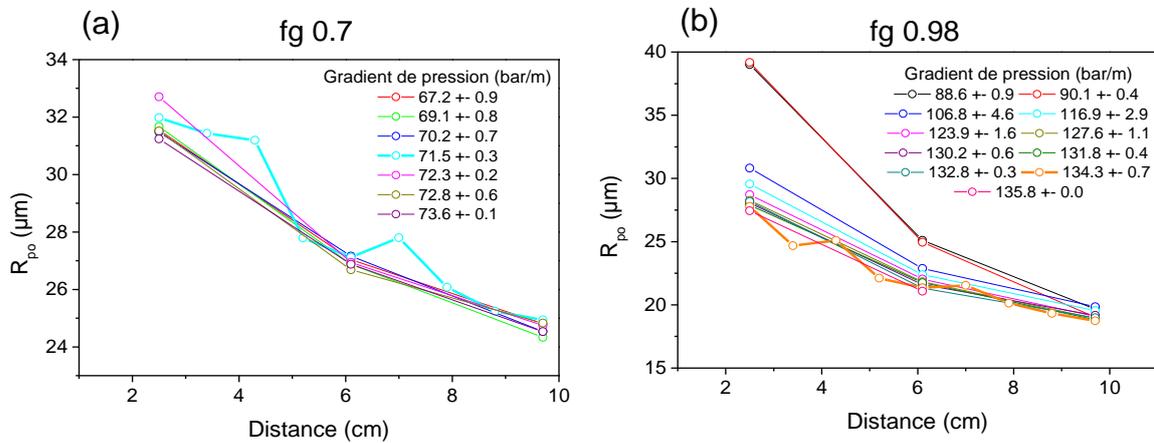


Figure 92 : (a) Évolution de la taille de bulles en fonction de la distance à f_g 0.7. (b) Évolution de la taille de bulles en fonction de la distance à f_g 0.98

Afin de quantifier ces variations en taille, on définit un coefficient de variation de la taille de bulle moyenne entre la mesure à la première position et la mesure à la dernière position selon l'équation suivante :

$$E_{fr}(\%) = \frac{a_0 - a_f}{a_0} \quad (\text{III.51})$$

Où a_0 est le rayon de Porod mesurée à la première position et a_f le rayon de Porod mesurée à la dernière position le long de la cellule. Le coefficient E_{fr} permet de rendre compte de la variation de la taille des bulles en fonction de la taille de bulle initiale des bulles, du gradient de pression $\frac{\Delta P}{L}$ et de la qualité de mousse f_g (cf. Figure 93). Ce graphe montre que E_{fr} diminue lorsqu'il y'a une grande variation du gradient de pression moyen, comme c'est le

cas pour la qualité de mousse à 0.98. On remarque aussi que E_{fr} diminue si la qualité de mousse diminue. Enfin, E_{fr} semble être une fonction croissante de a_0 . Ces résultats sont très cohérents avec les mesures de Géraud et al., [84] sur l'écoulement de mousse pré-générée dans un micro-modèle. La variation de E_{fr} en fonction de la qualité de mousse s'expliquerait par les grandes déformations (dans le cas d'une qualité de mousse élevée) que subissent les bulles en traversant de larges constriction de pores, avant de se diviser au niveau d'un branchement de canaux divergents [84]. Par ailleurs, l'augmentation de la fraction liquide c'est à dire le passage à une qualité de mousse plus faible permet de diminuer les frictions que subit la bulle avec les bulles voisines, ce qui réduit la probabilité pour une bulle de se diviser lors de son écoulement [84].

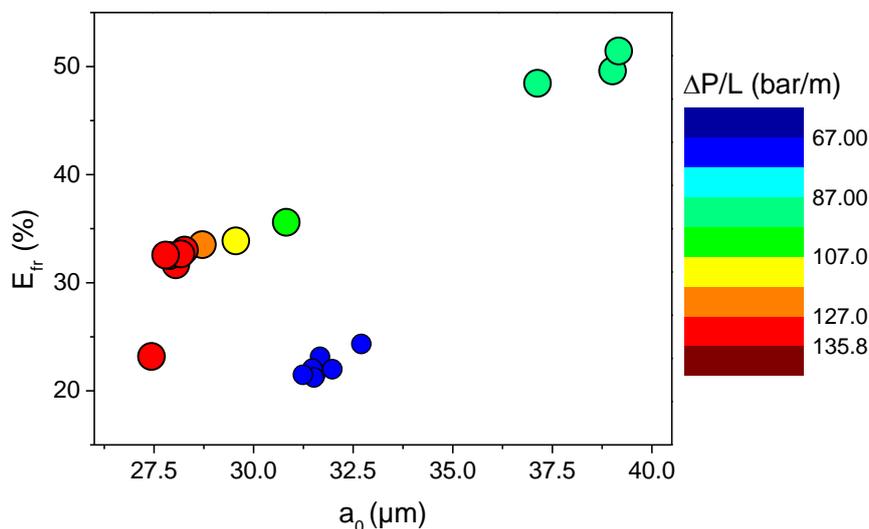


Figure 93 : Évolution du paramètre E_{fr} en fonction du rayon de Prod des bulles, mesuré à la première position à 2.5 cm de l'entrée. Les disques de grande taille (différentes couleurs) représentent la qualité de mousse 0.98 tandis que les disques de petite taille (en bleu) représentent la qualité de mousse 0.7. La couleur des disques indiquent le gradient de pression moyen mesuré pour chaque cycle de positions.

5. Modèle de fragmentation des bulles

Géraud et al., [107] ont observé une diminution de la taille moyenne des bulles entre l'entrée et la sortie, par analyse d'images de mousses en écoulement dans un micro-modèle. Ils ont expliqué que les bulles subissent un processus de fragmentation lors de leur écoulement. Ce processus est issu principalement du mécanisme de division lamellaire (ils n'ont pas observé d'autres mécanismes de génération de mousse comme le *snap-off* ou *leave-*

behind). Ainsi, ils ont pu démontrer une décroissance exponentielle de la taille de bulle moyenne en fonction de la distance. Ce modèle stipule l'absence de tout phénomène de coalescence des bulles par diffusion de gaz ou par rupture des films liquide à cause de la pression capillaire critique. Ainsi, les bulles ne disparaissent jamais et poursuivent leur écoulement en se divisant.

Nos résultats montrent qu'il y a une décroissance claire de la taille des bulles qui pourrait être expliquée par ce processus de fragmentation. En effet, les gradients de pressions enregistrés sont suffisamment élevés pour décrire un phénomène d'entraînement des lamelles et de leur division au cours de l'écoulement [27]. Nous pouvons représenter nos données par un modèle proche de celui de Baudoin et al., [107] et on l'adapte à notre cas pour décrire l'évolution du rayon de Porod en fonction de la distance de l'entrée de la cellule à travers l'équation suivante :

$$R_{po} = a_l + a_0 \exp(-F * x) \quad (\text{III.52})$$

Où F représente le taux moyen de fragmentation des bulles qui s'exprime en cm^{-1} , a_0 le rayon de Porod initial des bulles en entrée du milieu poreux en μm , a_l le rayon de Porod des bulles à très grande distance et x la distance parcourue en cm. On fait l'hypothèse ici que les phénomènes de coalescence sont négligeables.

Les mesures expérimentales du rayon de Porod pour les qualités de mousse 0.7 et 0.98 ont été modélisées à l'aide de l'équation (III.52) (cf. Figure 94). Les paramètres issus de cette modélisation sont donnés dans le Tableau 23. D'après cette modélisation, on obtient les équations suivantes pour chaque qualité de mousse :

$$R_{po} = 18 + 18.7 \exp(-0.1 x) \text{ à } f_g \text{ 0.7} \quad (\text{III.53})$$

$$R_{po} = 16.3 + 18.5 \exp(-0.2 x) \text{ à } f_g \text{ 0.98} \quad (\text{III.54})$$

En première approximation, on peut déduire que le taux de fragmentation moyen des bulles a quasiment doublé entre $f_g \text{ 0.7}$ et $f_g \text{ 0.98}$ passant de 0.1 à 0.2 cm^{-1} . Corrélativement, le gradient de pression a quasiment doublé entre les deux états stationnaires des deux qualités de mousses. Toutefois, le modèle estime les valeurs des paramètres avec des écart-types assez élevés. On peut néanmoins affirmer que l'augmentation de la qualité de mousse (hors effets

de coalescence) favorise en moyenne la création de bulles plus petites et à une fréquence plus grande.

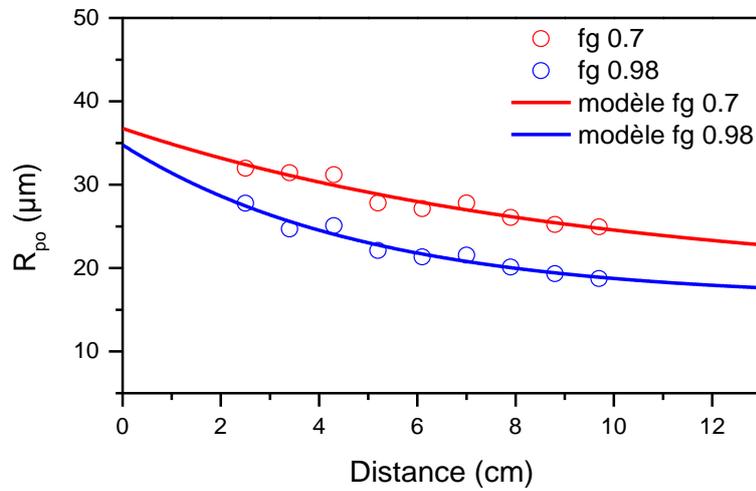


Figure 94 : Modélisation des mesures expérimentales des tailles moyennes des bulles en fonction de la distance pour l'expérience ILL à l'état stationnaire. On considère ici les mesures avec plusieurs positions uniquement pour la représentativité des données par rapport au modèle.

Paramètres f_g	a_l (μm)		a_0 (μm)		F (cm^{-1})		Statistiques		
	Valeurs	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	χ^2	R^2
0.7		18.0	10.9	18.7	8.5	0.105	0.15	0.72	0.90
0.98		16.3	2.7	18.5	1.7	0.202	0.09	0.53	0.94

Tableau 23 : Paramètres du modèle de fragmentation des bulles appliqué aux données expérimentales à f_g 0.7 et f_g 0.98 pour l'expérience ILL.