

## Caractérisation des matériaux

Les mesures sur les différents aspects des phénomènes liés à la thixotropie de ces fluides sont réalisées dans l'hypothèse que le matériau reste homogène pendant le temps expérimental nécessaire. Dans ce contexte nous avons été amenés à réaliser différentes mesures. En particulier nous avons étudié l'homogénéité du matériau modèle par des mesures de densités locales réalisées par RMN. Puis nous avons réalisé des essais de visualisation de la structure des matériaux sous microscope à contraste de phase dans le cadre d'expériences de type écrasement entre deux plaques ou « squeeze flow ».

### 5.1 Hétérogénéité du matériau

L'hypothèse de base de la rhéométrie est que le matériau étudié est homogène. Si ce n'est pas le cas, les résultats sont alors erronés dans la mesure où, lors d'un cisaillement de Couette par exemple, les couches successives de matériau en mouvement ne sont pas de mêmes compositions. Dans le cas précis de la localisation de l'écoulement dans un entrefer large, l'hétérogénéité du matériau peut remettre en cause la mesure et toute l'interprétation qui en découle. Ici par le biais d'une technique RMN présentée au chapitre 2, nous allons dans un premier temps essayer de mesurer des différences de concentrations induites par un cisaillement appliqué au fluide.

#### 5.1.1 Mesures de concentrations locales

Pour réaliser ces mesures nous avons besoin d'un contraste suffisant entre les temps de relaxation de la phase continue (huile) et de la phase dispersée (eau). La quantité de signal mesurée étant proportionnelle à la quantité d'eau ou d'huile dans la zone de mesure, et compte tenu des temps de relaxations propres des deux fluides purs, le rapport signal sur bruit devient satisfaisant dans le cas des émulsions concentrées au-delà de 50%. En dessous de cette valeur, la différence entre les temps de relaxation des deux phases est trop faible pour permettre une mesure correcte. Nous avons donc choisi ici de commencer notre étude sur l'émulsion concentrée à 70% en phase dispersée (saumure), cette dernière présentant la meilleure différence entre les deux temps de relaxation. Suivant la technique de mesure décrite en détail dans le second chapitre, nous réalisons une expérience qui consiste dans un premier temps à homogénéiser le matériau sous un fort cisaillement en utilisant le Silverson L4RT (6000 tr/min pendant 5 min), puis, nous introduisons le fluide dans l'IRM. Nous mesurons alors un profil de densité de référence pour l'eau et l'huile qui nous permettra de mesurer par comparaison si nous avons des hétérogénéités de concentration dans notre cellule

de Couette. Le matériau est ensuite réhomogénéisé dans les mêmes conditions que précédemment avant d'être réinséré dans l'IRM. Nous calculons les différences de concentrations ( $\phi(R)$ ) par comparaison avec les profils de références des deux phases qui correspondent alors à la formulation du fluide étudié selon l'équation suivante:

$$\phi_i(R) = \frac{S_i(R)}{S_{i_{ref}}(R)} \phi_{if} \quad 5.10$$

Où pour l'espèce  $i$ ,  $S_i(R)$  est le signal mesuré,  $S_{i_{ref}}(R)$  est le signal de référence et  $\phi_{if}$  est la concentration de la phase  $i$  d'après la formulation.

Ici, nous appliquons une vitesse de rotation de 15 tr/min pendant 1h, puis nous arrêtons l'écoulement et nous mesurons de nouveaux les profils de densités.

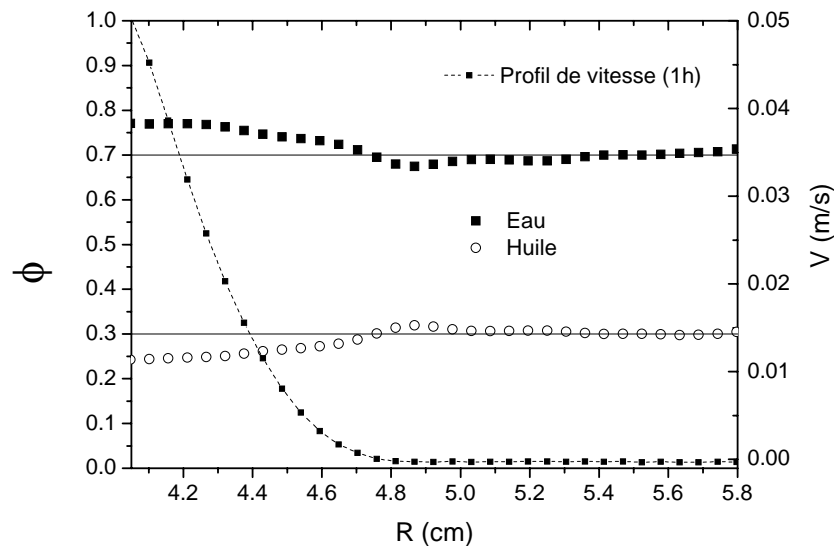


Figure 51-1 : Profils de concentrations de l'huile et de l'eau après 1 heure de rotation à 15 tr/min et profil de vitesse final.

La figure 51-1 fait apparaître une hétérogénéité du matériau après 1h de cisaillement. En effet les profils de concentration de l'eau et de l'huile montrent respectivement une augmentation de 6% au maximum et une diminution de 5.5% au maximum. Les deux profils sont donc tout à fait corrélés. On retrouve bien également une concentration moyenne dans les deux cas correspondant à la mesure de référence. De plus nous pouvons voir que le profil de vitesse est localisé dans l'entrefer. La partie hétérogène du matériau correspond alors précisément à la partie en écoulement du matériau. Nous confirmons cela en réalisant une expérience identique à une vitesse de rotation de 50tr/min (Figure 51-2).

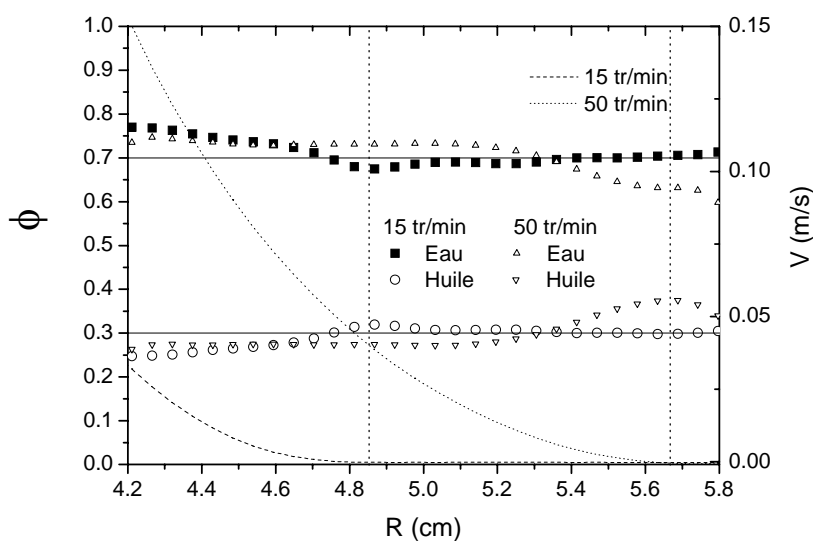


Figure 51-2 : Profils de concentrations de l'eau et de l'huile après 1 heure de rotation à 15 et 50 tr/min et profils de vitesse finaux correspondant.

Il est cependant important de remarquer ici que la concentration en eau et en huile varie proche du cylindre interne en rotation (sur environ 5.5 mm). Ceci est tout à fait inhabituel puisque théoriquement les éléments de masse volumique supérieure migrent vers les faibles cisaillements, ou pour le cas des émulsions diluées vers le centre de l'entrefer (voir chapitre 1). On remarquera également que l'interface liquide/solide est le siège d'une inversion de concentrations. Ces observations nous amènent donc à conclure sur l'existence d'hétérogénéités induites par le cisaillement de notre fluide pendant une heure. Celles-ci sont complètement corrélées avec l'existence de la localisation du cisaillement dans l'entrefer.

Il n'est cependant pas établi si nous avons à faire à des phénomènes migratoires (« inverse ») ou à une infiltration du fluide interstitiel (huile) dans le matériau arrêté qui se comporterait alors comme un matériau poreux. Dans le but de valider nos expériences rhéologiques, nous sommes amenés à étudier la cinétique d'apparition de ce phénomène et sa complète corrélation avec la localisation de l'écoulement dans l'entrefer, ou encore si l'inclusion des particules d'argile organophile a une influence sur l'apparition de ces hétérogénéités de concentration, enfin, puisque nous avons étudié une émulsion très concentrée où la phase dispersée est proche de l'empilement maximum (74%), quel est l'effet de la concentration en gouttelettes de saumure sur les différences de concentration induites par le cisaillement.

### 5.1.2 Cinétique

Les premiers résultats ont montré l'existence d'hétérogénéités dans l'entrefer de la cellule de Couette après un cisaillement long. Nous allons maintenant étudier ce phénomène en fonction du temps. Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'écoulement de ces émulsions thixotropes était marqué par une forte localisation du cisaillement dans l'entrefer. La première mesure de concentration après une heure de cisaillement a montré que cette localisation était

corrélée spatialement avec l'apparition des hétérogénéités dans l'entrefer. Pour aller plus loin, nous allons étudier plus précisément ce phénomène (corrélation du cisaillement et hétérogénéité du matériau) en regardant également son évolution temporelle puisque comme vu dans les chapitres précédents, les émulsions thixotropes font apparaître une localisation progressive du cisaillement dans l'entrefer.

Nous travaillons ici toujours avec le même fluide. Nous réalisons une expérience longue (5h) pendant laquelle nous mesurons pour une vitesse de rotation de 15 tr/min les profils de vitesses et les profils de concentrations sous cisaillement.

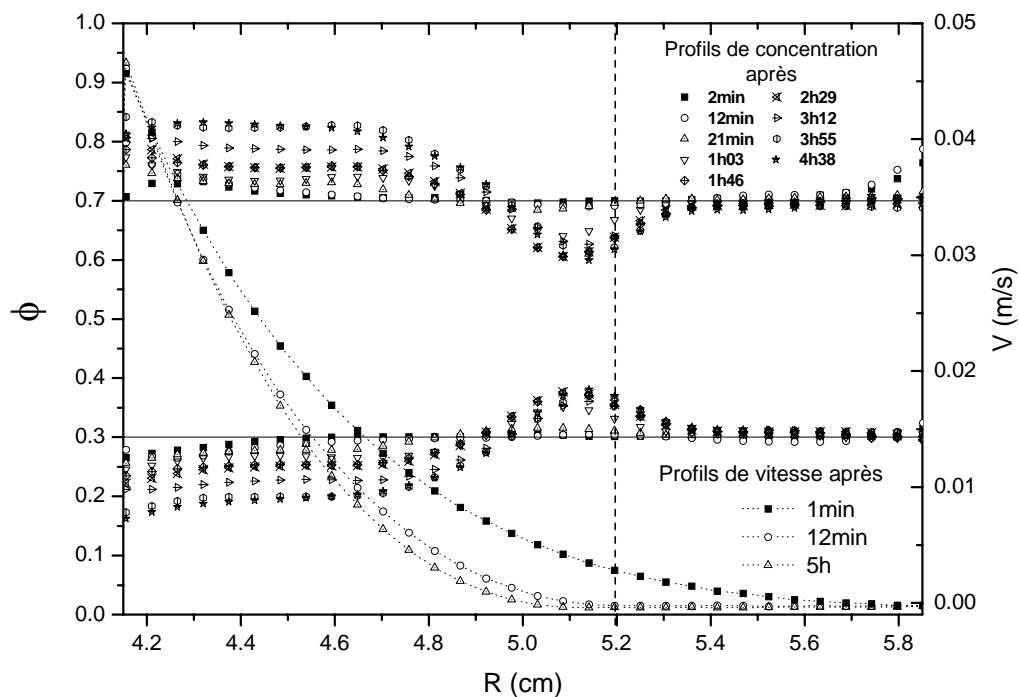


Figure 51-3 : Cinétique d'évolution des profils de concentration d'eau et d'huile et évolution du profil de vitesse sur la période correspondante.

Nous pouvons voir sur la figure 51-3 la cinétique d'apparition des hétérogénéités induites par le cisaillement. Dans une première phase durant 13min, le fluide reste homogène dans l'entrefer alors que les profils de vitesse se localisent progressivement. Puis, le phénomène s'amorce et est à ce moment là complètement corrélé avec la localisation quasi définitive du cisaillement dans l'entrefer comme nous pouvons le voir ici. En effet, ce n'est qu'une fois l'interface liquide/solide stabilisée dans l'entrefer que les différences de concentrations apparaissent. On remarquera également que le profil de vitesse varie peu entre 12min et 5h alors que la concentration en eau et en huile dans la partie du matériau en écoulement varie entre 3 et 12%. La partie à l'arrêt est peu ou pas modifiée par les différences de concentrations, tout se passe au niveau de l'interface liquide / solide. Au bout des 5h d'expériences, les concentrations en phases dispersées atteintes dans la partie cisailée sont

supérieures à 80%, on parlera alors de mousses bi-liquides, où chaque goutte est déformée par ces voisines et recouverte d'une fine couche de phase continue.

### 5.1.3 Influence de l'argile

Nous réalisons maintenant des mesures de densités servant de références pour l'émulsion 70/30 sans argile puis nous appliquons un cisaillement durant 1h en imposant une vitesse de rotation de 0.5 tr/min. Les profils de densité de la figure 51-4 ne montrent pas d'hétérogénéité de concentration pour l'émulsion sans argile alors que nous avons vu précédemment que l'émulsion chargée, thixotrope, montrait de fortes hétérogénéités de concentrations dans les mêmes conditions expérimentales.

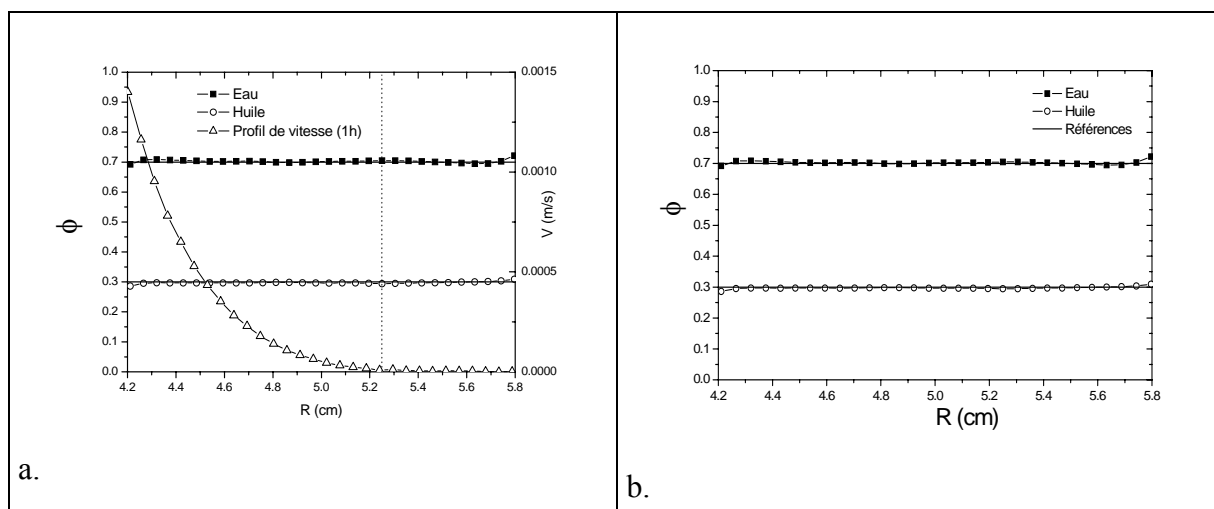


Figure 51-4 : Profils de concentrations pour l'émulsion sans argile a. pour une vitesse de rotation de 0.5 tr/min avec le profil de vitesse correspondant, b. pour une vitesse de 100 tr/min.

Nous avons alors voulu vérifier si la migration n'était pas induite pour de forts taux de cisaillement. En effet, à ces concentrations élevées, les gouttelettes de l'émulsion sont en contact et déformées. Nous pouvons supposer qu'en absence d'argile aux interfaces eau/huile, les gouttes mêmes petites peuvent glisser les unes sur les autres dans le cas des faibles vitesses. Pour les hautes vitesses, nous devrions retrouver une migration théorique vers les faibles gradients de vitesse due aux forces centrifuges induites et à la masse volumique supérieure de la saumure, donc des gouttes. Pour vérifier cela, nous réalisons la même expérience que précédemment mais à une vitesse de rotation de 100 tr/min. Les résultats montrent encore une fois que ce matériau reste homogène dans tout l'entrefer sous un fort cisaillement pendant 1h (Figure 51-4 b.). On peut alors estimer le taux de migration ( $\Theta$ ) induit par les forces centrifuges agissant sur une particule de rayon  $a = 1\mu\text{m}$  suivant l'équation simplifiée suivante :

$$\Theta = 6 \frac{1 + \mu_f}{3 + 2\mu_f} \frac{\Omega a^2}{9\nu_f} (\rho_g - \rho_f) \quad 5.11$$

Avec  $\mu_f$  la viscosité dynamique de la phase continue,  $\Omega$  la vitesse de rotation du cylindre interne (en rad/s),  $\nu_f$  la viscosité cinématique de la phase continue et  $\rho_g$  et  $\rho_f$  les masses volumiques respectives de la goutte et de la phase continue. En considérant dans notre cas  $\mu_f = 40\text{mPa.s}$ ,  $\nu_f = 20\text{mPa.s}$ ,  $\Omega = 10.47 \text{ rad/s}$  (100tr/min),  $\rho_g = 1200 \text{ Kg/m}^3$  et  $\rho_f = 850 \text{ Kg/m}^3$ , on trouve un taux de migration  $\Theta = 1.74 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ . La migration radiale dans notre cas pour une vitesse de rotation de 100 tr/min est donc totalement négligeable, ce qui explique le résultat de la figure 51-4 b..

#### 5.1.4 Effet de la concentration volumique en phase dispersée

Nous regardons maintenant l'effet de la fraction volumique en gouttelettes sur l'apparition d'hétérogénéités sous cisaillement dans l'entrefer de la géométrie de Couette. Nous commençons par étudier une émulsion inverse concentrée à 60% toujours avec 3% d'argile organophile dans le volume de phase continue.

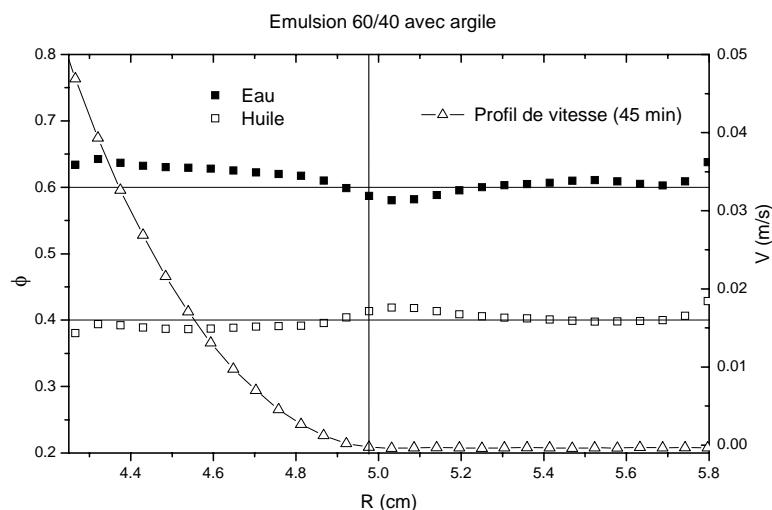


Figure 51-5 : Profil de concentrations d'eau et d'huile pour une émulsion à 60% et profil de vitesse après 45 min de rotation à 20 tr/min

Les profils de concentrations en huile et en eau sur la figure 51-5 montrent l'existence d'hétérogénéités de concentration dans l'entrefer pour une émulsion ayant 60% de gouttelettes dans le volume total. En effet, après 45 min. d'écoulement nous mesurons une augmentation d'environ 4% de la concentration en eau près du cylindre interne. Cette augmentation n'est cependant pas répercutée sur la concentration en huile puisque cette dernière ne diminue que de 2% au maximum. Malgré l'aspect qualitatif de ces mesures, nous montrons ici l'existence d'une hétérogénéité de concentration pour les plus forts gradients de vitesse comme pour l'émulsion chargée à 70%. Le profil de vitesse du régime permanent indique encore une fois ici que la localisation du cisaillement dans l'entrefer entraîne la création d'hétérogénéités dans le matériau.

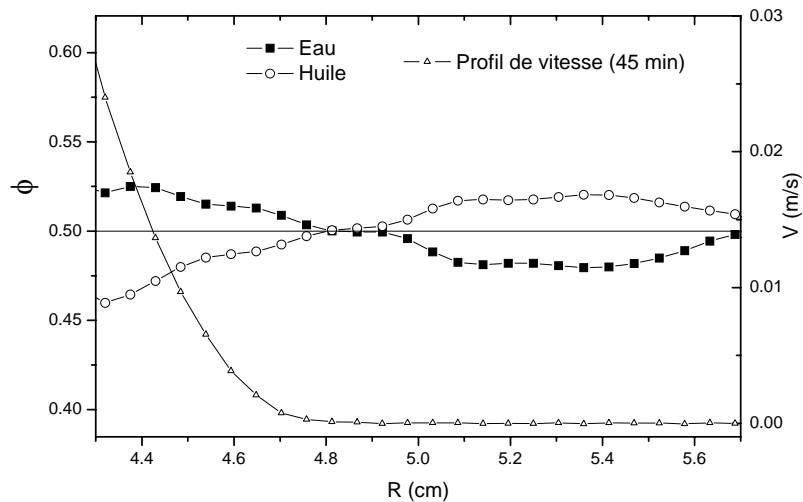


Figure 51-6 : Profil de concentrations d'eau et d'huile pour une émulsion à 50% et profil de vitesse après 45 min de rotation à 20 tr/min

Pour  $\phi = 50\%$  (Figure 51-6), les profils de concentrations mesurés après 45 min d'écoulement font apparaître de fortes hétérogénéités. En effet, nous pouvons voir une croissance de la concentration en eau près du cylindre interne, comme pour les autres concentrations, mais également une diminution de la concentration en eau dans la zone à l'arrêt d'après le profil de vitesse associé à ces mesures. Le profil de concentration de l'huile suit les tendances inverses. A la position correspondante à la localisation finale du profil de vitesse, nous notons une équité entre les deux profils de concentrations.

### 5.1.5 Discussion

Nous avons vu que des hétérogénéités apparaissaient au sein de l'entrefer de notre géométrie Couette. Cependant, ces hétérogénéités apparaissent uniquement après la localisation finale du cisaillement dans l'entrefer. Le point le plus important ici est donc que le matériau reste homogène pendant la phase d'écoulement précédent le régime permanent, ce qui valide notre étude rhéologique.

On peut revenir sur les observations réalisées par Hollingsworth et. al. [47] sur des émulsions diluées. Ces observations présentaient des effets migratoires vers la paroi du cylindre en rotation. Ici, nous pouvons confirmer ce résultat mais pour des émulsions concentrées. L'origine physique de cette différence de concentrations n'est cependant pas très claire. Ici nous sommes dans le cas d'une émulsion inverse où la différence de densité ne peut expliquer ce phénomène. On n'est donc pas dans le cas où les effets inertiels induisent la migration. Il semble que l'hétérogénéité du gradient de vitesse dans la zone en écoulement soit responsable de ce phénomène.

Un phénomène difficile à mesurer apparaît après un long cisaillement. Il peut être décrit comme une démixtion du matériau dans la zone d'écoulement après la localisation finale de l'interface liquide / solide. En effet, après plusieurs heures de cisaillement les différentes

phases semblent se séparer. L'origine physique de cette séparation de phase n'est pas claire, cependant, nous pouvons avancer que lorsque la concentration en gouttes augmente proche du cylindre interne ces dernières sont en contact les unes avec les autres ce qui peut provoquer la coalescence des gouttes et donc déstabiliser l'émulsion.

## 5.2 Essai de caractérisation structurelle

Nous allons maintenant essayer de caractériser la structure de notre matériau. Pour cela nous allons utiliser un microscope à contraste de phase et réaliser une observation entre deux plaques de verres. La mise en place de la lame de verre supérieure sur la goutte de matériau à étudier induit un écoulement sous écrasement ou « squeeze flow ». Cet écoulement est délicat à contrôler dans notre cas puisque le matériau doit avoir une viscosité assez élevée pour permettre une visualisation de ce dernier mais pas trop pour ne pas empêcher la lame supérieure de descendre sous l'effet de la gravité. Nous pouvons avant toutes visualisations expliciter le principe et les équations régissant ce type d'écoulement.

### 5.2.1 Formalisme mathématique de l'écoulement sous écrasement

Les écoulements sous écrasements sont nombreux dans l'industrie et particulièrement importants pour l'industrie agroalimentaire. Depuis peu, le " squeeze flow " est utilisé comme outil de caractérisation rhéométrique [34, 95, 96]. Ici nous allons considérer un écoulement sous écrasement axisymétrique avec conservation de la masse. La figure 52-1 définit le système de coordonnées auquel nous nous référerons.

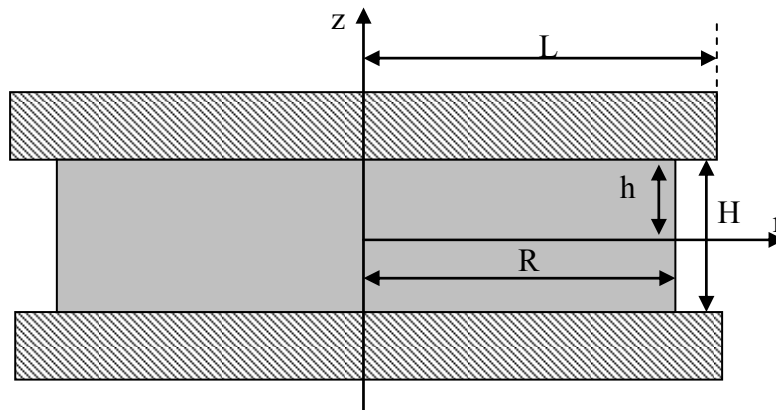


Figure 52-1 : Système de coordonnées et dimensions de base utilisés pour décrire l'écoulement sous écrasement axisymétrique.

Dans le cas d'un matériau visqueux, l'extension biaxiale uniforme avec un taux de compression donné par  $\dot{\epsilon} = \dot{H} / H$  (avec  $\dot{H}$  la vitesse relative des plaques) a un champ de vitesse de la forme :



$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_r \\ v_\theta \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\dot{\epsilon}r}{2} \\ 0 \\ \dot{\epsilon}z \end{pmatrix} \quad 5.20$$

Auquel on peut associer le tenseur des contraintes :

$$\underline{\underline{\tau}} = 2\eta(\dot{\gamma}) \begin{pmatrix} -\frac{\dot{\epsilon}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\epsilon}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad 5.21$$

Avec  $\eta(\dot{\gamma})$  une fonction de la viscosité où  $\dot{\gamma} = \sqrt{3}|\dot{\epsilon}|$  dans le cas d'un écoulement uniaxial de compression.

A partir de l'équation de la conservation des moments et en négligeant les forces de gravité et la tension de surface, on peut écrire la contrainte à l'interface entre la plaque et le fluide :

$$\sigma_{zz} = -p + \tau_{zz} \quad 5.22$$

De plus en considérant la continuité des forces normales à l'interface entre le fluide et l'air, il vient :

$$\sigma_{rr} = -p + \tau_{rr} = -p_0 \quad 5.23$$

Avec les équations 5.21 et 5.22, 5.23 devient :

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} &= -p_0 + 2\eta(\dot{\gamma}) \left( \dot{\epsilon} + \frac{\dot{\epsilon}}{2} \right) \\ &= -p_0 + 3\eta(\dot{\gamma})\dot{\epsilon} = -p_0 + 3\eta(\sqrt{3}|\dot{\epsilon}|)\dot{\epsilon} \end{aligned} \quad 5.24$$

La contribution de  $p_0$  est le plus souvent négligée au regard de la contrainte due à la déformation.

Pour le système de coordonnées choisi, on peut écrire l'équation généralisée du cisaillement dans le cas d'un fluide non-Newtonien à volume constant sans glissement et en prenant en compte les effets inertiels, le champ de vitesse est de la forme :

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\dot{h}rf'(z,t) \\ 0 \\ \dot{h}f(z,t) \end{pmatrix} \quad 5.25$$

Avec dans notre cas l'expression de  $f(z,t)$  de la forme suivante :

$$f(z,t) = \frac{z}{2h} \left( 3 - \frac{z^2}{h^2} \right) \quad 5.26$$

On déduit alors le champ des taux de déformation :

$$\underline{\underline{D}}(r,z) = \frac{3\dot{h}}{4h} \begin{pmatrix} \frac{z^2}{h^2} - 1 & 0 & \frac{rz}{h^2} \\ 0 & \frac{z^2}{h^2} - 1 & 0 \\ \frac{rz}{h^2} & 0 & 2 \left( 1 - \frac{z^2}{h^2} \right) \end{pmatrix} \quad 5.27$$

Et l'expression généralisée du cisaillement en tout point :

$$\dot{\gamma}(r,z) = \frac{3\dot{h}}{h^3} \sqrt{\frac{r^2 z^2 + 3(h^2 - z^2)^2}{2}} \quad 5.28$$

Le problème restant au niveau de la mesure de la vitesse d'écrasement de la goutte de matériau étudiée représentée dans l'équation 5.28 par la dérivée de la distance  $h$  entre les plaques.

Cette équation montre cependant l'évolution du gradient de vitesse dans les directions  $r$  et  $z$  entre les deux plans (Figure 52-2). On peut donc s'attendre à certains problèmes de visualisation lors de l'écrasement de la goutte de matériau modèle par la lamelle, dus aux vitesses élevées atteintes par les gouttes dans les premiers instants de l'écoulement.

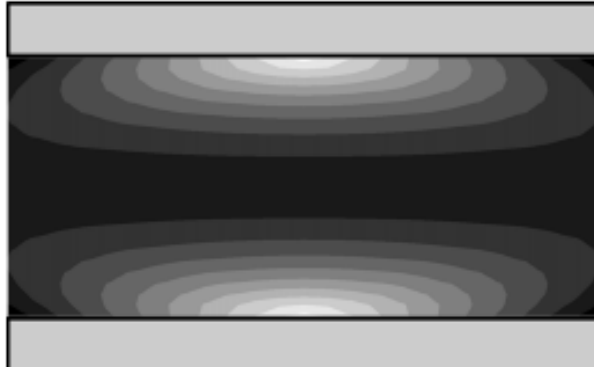


Figure 52-2 : Gradient de vitesse généralisé calculé à partir de l'équation 5.28. Les zones noires correspondent aux gradients de vitesse les plus élevés.

## 5.2.2 Visualisation de la structure

### i. Principe du contraste de phase

La microscopie en lumière ordinaire nous montre les différences de teintes de gris (de couleur) entre un objet et son milieu. Un objet incolore et transparent d'indice de réfraction  $n$  et d'épaisseur  $e$  dans un milieu incolore et transparent d'indice de réfraction  $n'$  est à peu près invisible sauf si le bord de l'objet produit une diffraction importante. Dans ces conditions, un rayon lumineux qui traverse l'objet suit un chemin différent de celui qui traverse uniquement le milieu on dit alors que l'objet a une différence de phase.

Cette différence de phase s'exprime par l'équation:

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda} \quad 5.29$$

La différence de phase  $\varphi$  est:

- proportionnelle à la différence de chemin optique  $\Delta$ .
- inversement proportionnelle à la longueur d'onde  $\lambda$ .

La microscopie en contraste de phase est un système optique qui transforme la différence de phase en intensité de gris permettant ainsi de voir des objets autrement invisibles. Le système optique est composé de deux anneaux dits de phase. Un de ces anneaux est placé dans l'objectif tandis que l'autre est dans le condensateur.

### ii. Ecrasement entre lame et lamelle

Les observations de matériaux hétérogènes opaques nécessitent l'obtention d'une épaisseur d'échantillon relativement fine (expérimentalement  $10\mu\text{m}$ ), c'est pourquoi nous utiliserons le

couple lame-lamelle pour observer nos échantillons. Le matériau sera donc écrasé par la lamelle sans pression extérieure, le seul poids de la lamelle suffit à écraser doucement le matériau lui permettant de s'écouler pendant un temps assez long entre les deux plaques. Il faut également choisir des matériaux ni trop visqueux (risque de bloquer l'écrasement avant d'atteindre l'épaisseur de visualisation), ni pas assez (temps de visualisation écourté et influence d'un écrasement rapide sur le matériau). Il est important de bien doser le volume de l'échantillon. En effet, si le volume est trop important, le matériau atteignant les bords de la lamelle est arrêté par les forces dues à la tension interfaciale de l'échantillon. Cet écrasement s'apparente donc à du « squeeze flow » ou écoulement sous écrasement.

Le matériel de mesure utilisé dans cette partie se compose d'un microscope à contraste de phase de marque Leica® et du couple lame/lamelle. Les dimensions caractéristiques de ce couple sont :

Pour la lame : longueur, 76 mm, largeur, 26 mm et épaisseur, 1 mm.

Pour la lamelle : Longueur, 26 mm, largeur, 26 mm et épaisseur, 0.5 mm.

Le poids de la lamelle de verre est donc de 0.845 g et la contrainte appliquée par celle-ci va varier en fonction de la surface en contact avec le fluide, la quantité initiale de fluide à échantillonner est donc très importante.

Les grossissements disponibles sur le microscope sont 10x, 20x et 40x.

### 5.2.3 Résultats

#### i. Protocole avant visualisation

Les observations réalisées à l'aide de ce matériel suivront le protocole suivant : En premier lieu une faible quantité de matériau à étudier est déposée au centre de la lame (partie inférieure). Puis nous posons le plus horizontalement possible la lamelle (partie supérieure) sur l'échantillon. La lamelle écrase le matériau à une vitesse dépendante de la structure du matériau. Les observations peuvent commencer lorsque l'épaisseur entre la lame et la lamelle est d'environ 40µm.

#### ii. Observation de la structure

La définition du microscope Leica n'étant pas suffisante pour observer directement les interfaces eau-huile, eau-argile ou eau-argile-huile, nous réalisons des émulsions grossières dans le but d'avoir une taille de goutte de l'ordre de la dizaine de micromètres dans lesquelles on a préalablement dispersé des particules d'argile modifiées. Puis nous observons ces systèmes sous microscope avec le plus fort grossissement (40x).

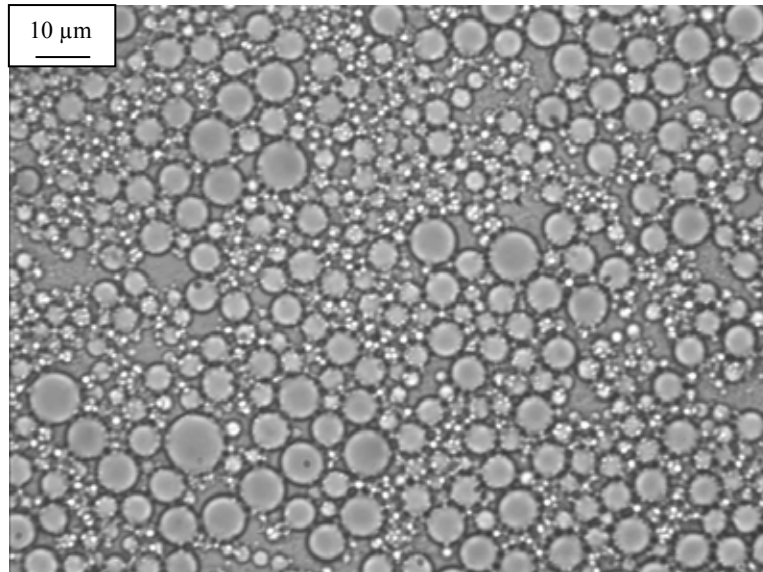


Figure 52-3 : Observation d'une émulsion grossière en présence de particules d'argile modifiée.  
(Grossissement 40x).

La figure 52-« permet de discerner la structure formée. On peut voir que des liens existent entre les gouttes de l'émulsion. Nous pouvons supposer que l'argile vient se positionner aux interfaces entre gouttes pour créer des ponts les reliant les unes aux autres. Il faut remarquer que l'on est ici dans le cas d'une émulsion diluée avec une fraction volumique d'argile de moins de 1%.

### iii. Écoulement sous écrasement

Ici, nous voulions dans un premier temps pouvoir accéder à une visualisation de la structure de nos matériaux modèles. Le matériel n'était donc pas prévu pour réaliser des expériences contrôlées en " Squeeze Flow ".

Pour pouvoir réaliser une observation du matériau, il faut une épaisseur maximale de 40μm. A partir de cette distance entre les plaques de verre, nous pouvons voir évoluer l'écoulement en fonction du temps.

### **Evolutions temporelles**

Au début de l'observation (dans les premières secondes), l'écoulement est multidirectionnel à partie du centre de l'échantillon dans le plan entre la lame et lamelle (voir figure 52-2). Le matériau modèle apparaît homogène lors de son écoulement relativement lent (Figure 52-4 a.). Puis des zones d'écoulement préférentiel apparaissent (Figure 52-4 b.).

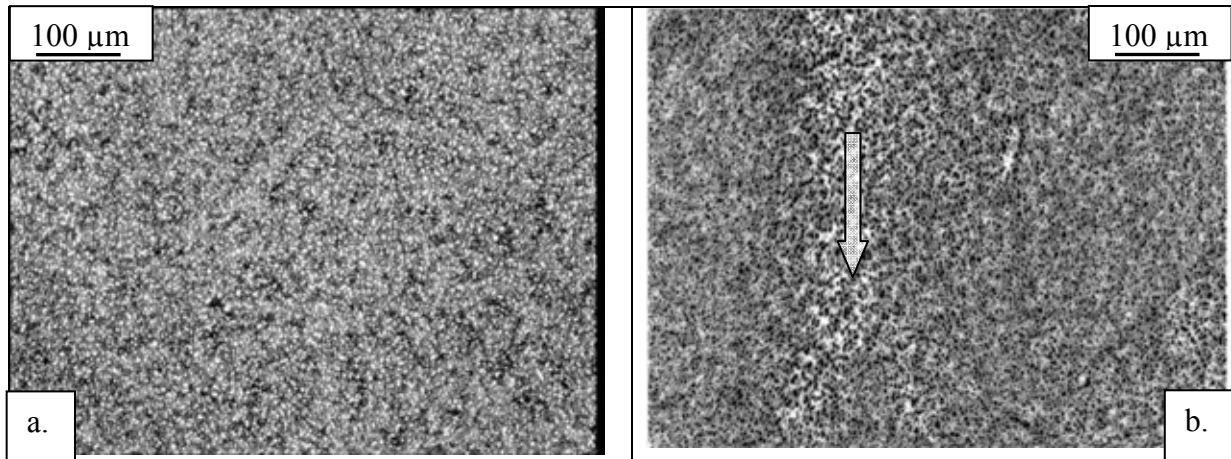


Figure 52-4 : Images de l'émulsion 50/50 – 2 au début de l'écoulement sous écrasement, a. écoulement homogène et b. écoulement induit dans une direction préférentielle (suivant la flèche).  
(Grossissement x10)

La contrainte exercée sur le matériau diminuant en fonction de l'étalement de ce dernier, la structuration va peu à peu ralentir l'écoulement de certaines parties mais induire une localisation du cisaillement entre ces parties plus ou moins structurées.

Les zones d'écoulement préférentiel vont être de plus en plus nombreuses et de plus en plus marquées sur une période relativement longue (environ 10 min). La concentration en gouttes à l'intérieur des zones en écoulement va progressivement diminuer et donc le cisaillement augmenter. Comme le montre les Figures 52-5 a. et b., des zones fortement structurées vont croître et des zones peu concentrées assimilables à des fractures vont se créer.

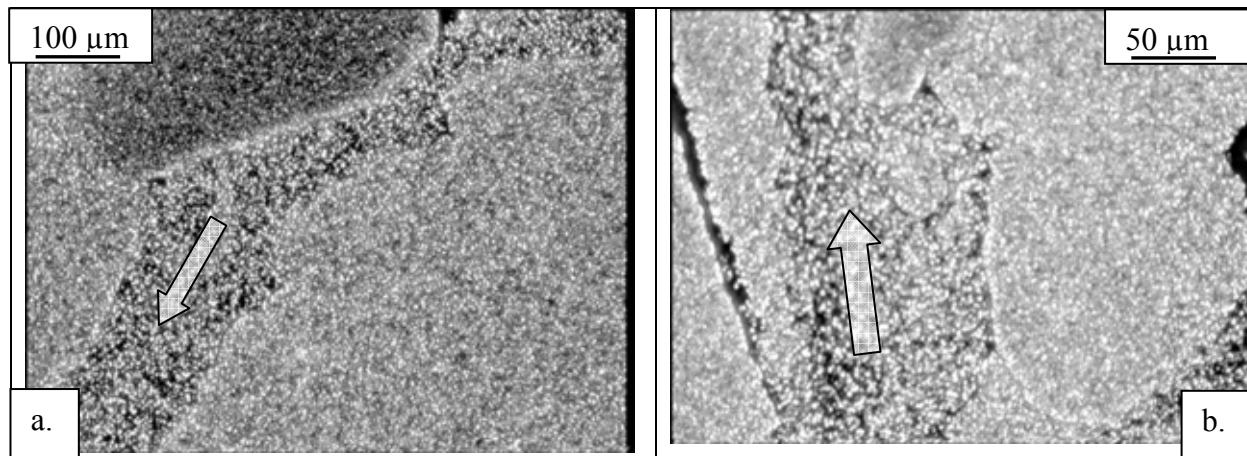


Figure 52-5 : Images de l'émulsion 50/50 – 2 après quelques minutes d'écoulement, écoulement dans une zone préférentielle autour de parties structurées a. (x10) et b. (x20).

Ensuite, les observations au-delà de 10min d'écoulement montrent la formation de fractures au sein du matériau (Figures 52-6 a. et b.), contrastant avec des zones fortement structurées.

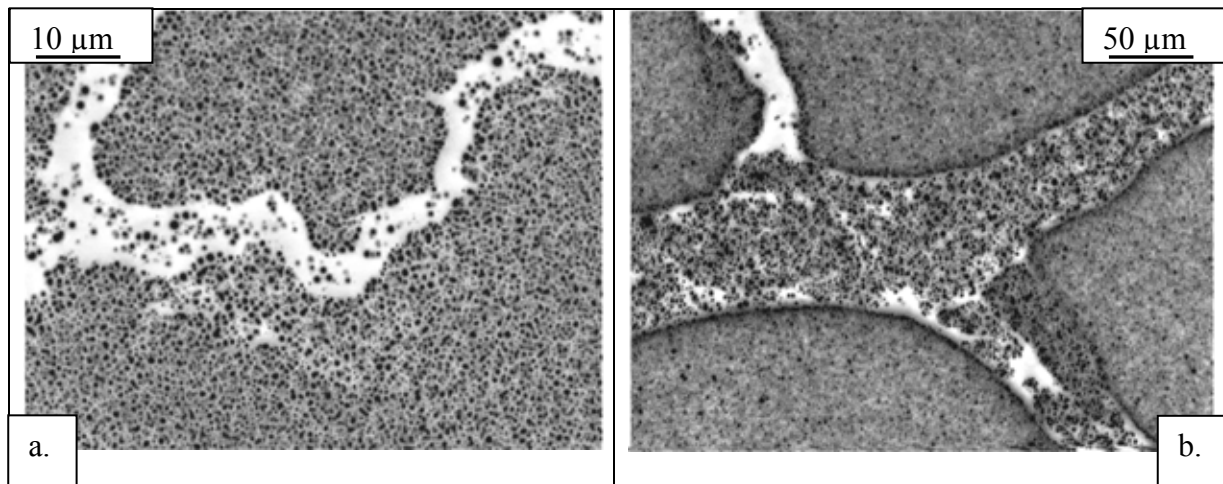


Figure 52-6 : Images en négatif de l'émulsion 50/50 – 2 après 10 minutes d'écoulement, Apparition de canaux autour de parties structurées a. (x40) et b. (x20).

Il est important de noter que l'on peut visualiser des agrégats de différentes tailles évoluant dans ces fractures en régime dilué (Figure 52-6 b.).

#### 5.2.4 Emulsions pures

Nous avons également cherché à obtenir des informations sur les matériaux sans argile que nous nommons émulsions pures. Nous avons alors observé deux émulsions la première est concentrée à 50% et la seconde à 70%.

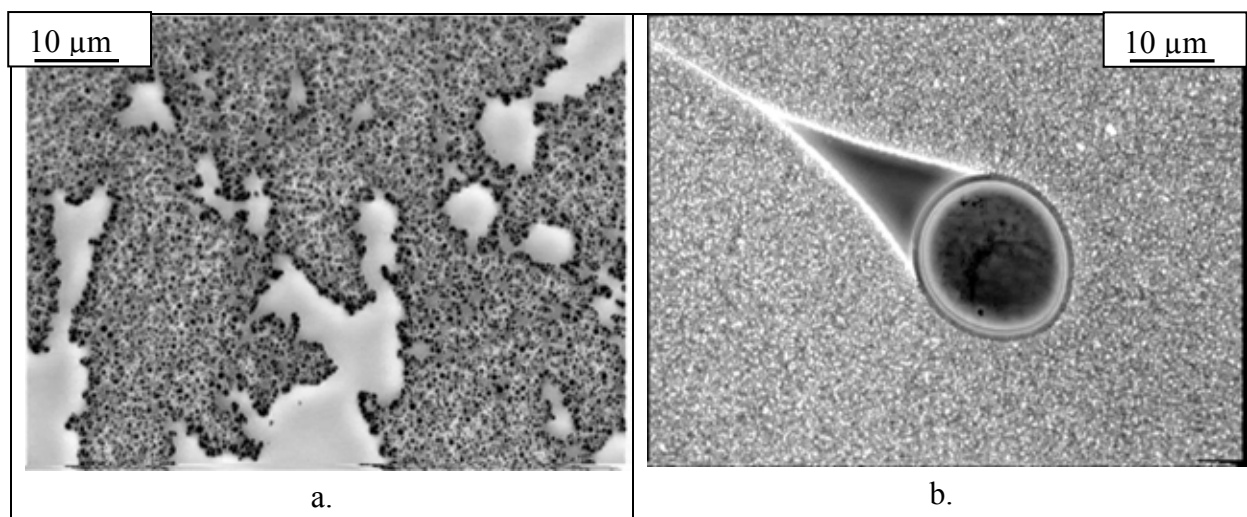


Figure 52-7 : a. Emulsion pure à l'arrêt (50/50) présentant des agrégats, b. Emulsion pure (70/30) en écoulement autour d'un obstacle (bulle d'air).

La figure 52-7 a. fait apparaître un système de gouttes flocculées pour une émulsion pure concentrée à 50%. Il est tout à fait logique d'obtenir ce type d'observation au repos puisque les tensioactifs recouvrant les gouttes vont être plus attirés par les molécules de surfactant que par le milieu organique qui les entoure. On peut également supposer que cette structure est

extrêmement fragile, le matériau a alors un seuil d'écoulement très faible qui devient difficile à mesurer. Lorsque l'on augmente la concentration en gouttelettes, nous n'observons plus d'agrégats mais un matériau homogène à l'arrêt et en écoulement (Figure 52-7 b.). On se rend bien compte ici que le seuil de cette émulsion concentrée à 70% va prendre son origine physique dans sa compacité. On va être en effet dans les conditions du « jamming » ou blocage des gouttes discutées au chapitre 4.

### 5.2.5 Discussion

Des observations identiques sont présentes dans la littérature, Varadan et al. [104] font état de telles structures pour des gels concentrés de silices. L'apparition de fractures semble être dépendant de la fraction volumique en phase dispersée comme l'indique Mason et al. [67] pour des émulsions concentrées à plus de 70%.

Ces observations qualitatives de la structure formée dans un échantillon modèle montrent une hétérogénéité en concentration de phase dispersée évoluant au cours du temps [49]. Cette évolution est marquée chronologiquement par la création aux premiers instants, après une phase d'écoulement homogène, de zones d'écoulement préférentielles qui vont montrer des vitesses d'écoulement plus importantes que le reste du matériau. Ceci va conduire à la diminution de concentration dans ces zones pour des temps allant de quelques secondes à une dizaine de minutes, puis lorsque la concentration en gouttelettes mélangées à l'argile devient trop faible, il reste des canaux de différentes largeurs. Les comportements rhéologiques décrits pour les différents systèmes modèles ne peuvent être comparés à ces observations du fait de la grande différence entre les deux types d'expériences. On peut juste supposer ici que l'interface fortement marquée entre la zone liquide et la zone solide observée par vélocimétrie IRM peut être due à des fractures similaires à nos observations en écoulement sous écrasement. Cependant, nous avons confirmation ici de l'agrégation des gouttes entre elles.

### 5.3 Conclusion

Issue d'une méthode innovante notamment au niveau de la séparation des espèces, les mesures locales de densités ont montré l'apparition d'hétérogénéités sous cisaillement dans notre géométrie Couette. Ces mesures locales, les premières réalisées sur des systèmes aussi concentrés, montrent une croissance de la concentration en phase dispersée proche du cylindre interne en rotation donc dans la zone de forts cisaillements. Nous avons ensuite montré la corrélation entre la localisation du cisaillement d'une part et la zone où les hétérogénéités apparaissent. En étudiant la cinétique du phénomène, nous montrons que les hétérogénéités n'apparaissent qu'après la localisation du cisaillement dans l'entrefer donc une fois que le régime permanent d'écoulement est atteint. Ceci implique que nos résultats et donc leur analyse ne sont pas à remettre en cause.

Les essais de visualisation de structure aux échelles en jeu ici sont délicats dans le sens où la taille des gouttes correspond à la limite de visualisation des appareils optiques dont nous disposons. De plus l'opacité des matériaux modèles rend impossible toute visualisation sans



avoir recours au contraste de phase. Cependant, nous avons réussi à observer la structuration du matériau sous cisaillement induit par l'écrasement de ce dernier entre deux plans. La cinétique de cette structuration fait apparaître plusieurs phases montrant le pouvoir structurant de nos matériaux modèles. A la fin des canaux de phase continue apparaissent et peuvent s'expliquer de deux manières différentes : Premièrement la phase continue a filtré à travers le matériau structuré qui se comporte alors comme un matériau poreux, ou la migration des gouttes vers les zones structurées a induit de la fracturation et donc les canaux. D'autres techniques de visualisation ont été testées (tomographie X) sans donner de résultats ou simplement envisagées (Diffusion de Neutron au Petits Angles ou microscopie électronique) sans pouvoir être utilisées sur nos matériaux.



## Chapitre 6

### Interprétation structurelle

Nous avons vu au chapitre précédent qu'il n'était pas évident de réaliser des observations ou mesures directes sur la structure des matériaux modèles suivant différentes techniques. Cependant, nous pouvons revenir sur certains de nos résultats obtenus à la fois sur le matériau réel et sur les matériaux modèles en les analysant en fonction de leurs structures sous-jacentes. Nous allons dans un premier temps définir cette structure en réalisant des mesures rhéologiques susceptibles d'éliminer certaines hypothèses.

#### 6.1 Structure

##### Hypothèses

Dû à sa formulation complexe (plus d'une dizaine de constituants) et empirique, il n'est pas évident d'interpréter les résultats rhéologiques obtenus sur la boue de forage en terme de structure. La physicochimie de ces systèmes fait intervenir différents stabilisants pour l'émulsion, un agent mouillant et différents solides de différentes tailles. Cependant, les propriétés de thixotropie qui nous intéressent ici et que nous avons étudiées en détails dans le chapitre 3 sont principalement dues à l'ajout des particules d'argiles organophiles. La surface des argiles est classiquement chargée négativement ce qui les rend solubles dans l'eau. La modification organophile est due au greffage de chaînes de polymères sur leurs surfaces, recouvrant les argiles de chaînes carbonées. Ces argiles ainsi modifiées sont solubles dans les milieux organiques comme l'huile de l'émulsion inverse qui constitue la base des fluides de forage à l'huile. Toutefois, cette modification n'est pas complète à 100% et peut entraîner une polarité résiduelle qui leur permet de garder une attirance limitée pour le milieu aqueux. Les tensioactifs utilisés pour stabiliser l'émulsion agissent de même en recouvrant la surface de la goutte par une couche de chaînes carbonées. On peut supposer trois origines physiques pour la microstructure de ce fluide. Soit la thixotropie, et donc la structure, est due à la formation d'un réseau argileux pur sans interactions avec les gouttes. Soit les argiles modifiées viennent s'agréger entre les gouttes, via les chaînes carbonées, pour former des liens structuraux entre celles-ci et ainsi former une structure à longue portée. Et enfin, soit la microstructure est due à la combinaison des deux précédentes, c'est-à-dire à la fois un réseau argileux et des liens argiles – gouttes. Ces hypothèses sont schématisées très simplement sur la figure 61-1. Le cas réel est bien différent puisque par formulation, le nombre de particules élémentaires d'argile par gouttes varie entre environ 5000 et 800 quand la concentration varie de 20 à 70%.