



HAL
open science

Fluides complexes sous cisaillement : rhéologie locale, écoulements inhomogènes et dynamiques spatio-temporelles

Lydiane Bécu

► **To cite this version:**

Lydiane Bécu. Fluides complexes sous cisaillement : rhéologie locale, écoulements inhomogènes et dynamiques spatio-temporelles. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT : . tel-00011375

HAL Id: tel-00011375

<https://theses.hal.science/tel-00011375>

Submitted on 13 Jan 2006

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

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

N° d'ordre : 3058

THÈSE

présentée à

l'université Bordeaux I

École doctorale des sciences chimiques

par Lydiane BÉCU

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : physico-chimie de la matière condensée

Fluides complexes sous cisaillement : rhéologie locale, écoulements inhomogènes et dynamiques spatio-temporelles

Soutenue le 10 Novembre 2005

Après avis de :

M. Jean-François BERRET Rapporteur
M. Renaud DELANNAY Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe BAROIS
M. Jean-François BERRET Rapporteur
Mme. Elisabeth CHARLAIX
Mme. Annie COLIN
M. Renaud DELANNAY Rapporteur
M. Sébastien MANNEVILLE

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Centre de Recherche Paul Pascal sous la direction d'Annie Colin et de Sébastien Manneville.

Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance de bénéficier d'un double encadrement que je qualifierai sans hésitation d'exceptionnel. C'est donc tout naturellement que j'adresse en premier lieu mes remerciements à mes directeurs de thèse. Merci donc à Annie pour ses encouragements et son enthousiasme et pour être restée, malgré son changement de laboratoire, très disponible et impliquée dans mon travail. Sébastien m'a initié au domaine des ultrasons, à Matlab et à des tas d'autres choses (qui comprennent une certaine rigueur typographique) ; je le remercie pour son soutien au jour le jour et pour ses qualités humaines. Merci à vous deux de m'avoir donné un si bel exemple de rigueur et d'honnêteté scientifique.

Je remercie l'ensemble des membres du jury de thèse, et en particulier Renaud Delannay et Jean François Berret pour avoir accepté la charge de rapporteurs de cette thèse. Merci à Philippe Barois d'avoir bien voulu présider le jury et Elisabeth Charlaix pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

Je voudrais également remercier l'ensemble des personnes qui ont apporté leur contribution à certaines étapes de cette thèse : merci en particulier à Frédéric Nallet pour son aide précieuse sur les manipulations RX à l'ESRF, et à Alain Derret pour les expériences d'Analyse Thermo-Gravimétrique. Un grand merci également à mon illustre prédécesseur Jean-Baptiste Salmon pour m'avoir accueillie à mon arrivée au CRPP et pour les nombreuses discussions éclairantes (pour moi en tout cas) que nous avons eues par la suite. Je remercie également les membres de la cellule instrumentation et de l'atelier mécanique du CRPP qui ont permis la réalisation des différents montages expérimentaux.

S'il est un fait admis, c'est que ces trois années resteront inoubliables. Je tiens ici à citer l'ensemble des contributeurs à cet heureux séjour de trois ans : Laurence et Harald, Jérémie (toujours partant pour faire la fête !), Pascale et Damien, Cécile (ah ! les gâteaux...), le Jolly Froggy, Cyp' défenseur des gnous, "maître" Frédo, la douce pelouse du CRPP, Amélie, F. Nadus et le bacon, Arash et Gucci.

Merci également à nos excellents (quoique blagueurs) voisins, Karine from Pons et Gaël G.O. option sport, pour cette cohabitation animée ; et puisque les remerciements ça n'arrive pas qu'aux autres, merci à Pierre B. (et bon courage pour la suite).

En outre, ces trois années passées au laboratoire ont été quelque peu marquées par la présence d'éléments aux propriétés curieuses, avec qui j'ai partagé des aventures extraor-

dinaires : Marie, (ah, comme nous avons « ben rigolé » dans notre poulailler!); JB que nous idolâtrons, Patrick pour le grand n'importe quoi, et François M. pour la punk touch. J'espère que nous récidiverons, de temps en temps.

Enfin, je tiens également à remercier ma famille et mes proches pour leur confiance et leur soutien constant.

Table des matières

1	Généralités sur les fluides complexes et la rhéologie	11
1.1	Qu'est ce qu'un fluide complexe ?	11
1.1.1	Quelques exemples de fluides complexes	11
1.1.2	Un couplage structure-écoulement	14
1.2	Étude des écoulements dans les fluides complexes : la rhéologie	14
1.2.1	La rhéologie : quelques définitions	14
1.2.2	Instrumentation	15
1.2.3	Rhéologie linéaire	16
1.2.4	Rhéologie non linéaire	19
1.2.5	Mesures rhéologiques dans différentes cellules	20
1.3	Limites de la rhéologie « classique »	24
1.3.1	Instabilités inertielles	24
1.3.2	Instabilités élastiques	24
1.3.3	Fluctuations temporelles des variables rhéologiques	25
1.3.4	Écoulements inhomogènes	27
1.3.5	Glissement apparent	31
1.4	Objectifs et organisation du manuscrit	31
2	Description des dispositifs expérimentaux utilisés	33
2.1	Avantages et limites des dispositifs de vélocimétrie existants	34
2.1.1	L'imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	34
2.1.2	Vélocimétrie par images de particules (« Particle Imaging Velocimetry »PIV)	35
2.1.3	La vélocimétrie par diffusion dynamique de la lumière	35
2.2	Principe des mesures de vitesse par diffusion dynamique de la lumière en mode hétérodyne	36
2.2.1	Principe général	36
2.2.2	Description du dispositif expérimental	36
2.2.3	Calibration	38
2.3	Vélocimétrie ultrasonore en géométrie de Couette	38
2.3.1	Utilisation des ultrasons pour caractériser des écoulements	38
2.3.2	Description du montage de vélocimétrie ultrasonore en géométrie de Couette	39

2.3.3	Analyse des données de vélocimétrie de speckle ultrasonore	43
2.4	Diffusion des rayons X aux petits angles (Small angle X-Ray Scattering SAXS)	54
3	Micelles géantes	57
3.1	Quelques généralités sur les phases de micelles géantes sous écoulement . .	57
3.1.1	Description théorique	57
3.1.2	Faits expérimentaux	60
3.1.3	Conclusion	61
3.2	Systèmes de micelles géantes CTAB/D ₂ O et CTAB/H ₂ O : état de l'art . .	62
3.2.1	Description du système à l'équilibre	62
3.2.2	Description du système sous écoulement	64
3.2.3	Interrogations concernant ce système?	66
3.2.4	Objectifs	67
3.2.5	Matériel et protocole expérimental	68
3.3	Écoulement dans la phase nématique, à T=32°C	70
3.3.1	Rhéologie globale et vélocimétrie	70
3.3.2	Analyse du glissement aux parois dans la phase nématique	75
3.3.3	Étude de la structure de la phase nématique par diffraction des rayons X	77
3.3.4	Résumé de l'étude sur la phase nématique du système CTAB/D ₂ O .	78
3.4	Écoulement dans la phase isotrope, à T=41°C	79
3.4.1	Procédure par application de paliers de cisaillement croissants . . .	79
3.4.2	Sauts de cisaillement à $\dot{\gamma} = 77 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 289 \text{ s}^{-1}$	93
3.4.3	Expériences de diffraction des rayons X	103
3.4.4	Résumé	106
3.5	Écoulement dans la phase isotrope, à T = 44–45°C	107
3.5.1	Procédure par application de paliers de cisaillements croissants . . .	107
3.5.2	Sauts de cisaillement à $\dot{\gamma} = 186 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 589 \text{ s}^{-1}$	120
3.5.3	Résumé	132
3.6	Étude du glissement	133
3.7	Discussion	140
3.7.1	Origine de la déstabilisation de l'écoulement mise en évidence à T = 41°C	140
3.7.2	Évolution lente de l'écoulement	142
3.7.3	Origine des fluctuations de l'interface entre les bandes	145
3.7.4	Conclusion	149
4	Emulsions concentrées	151
4.1	Quelques généralités sur les émulsions	151
4.1.1	Stabilité des émulsions	151
4.1.2	D'autres interactions attractives	152
4.1.3	Le cas particulier des émulsions concentrées	152
4.1.4	Courbe d'écoulement dans les émulsions concentrées	156

4.1.5	Une complication supplémentaire : le glissement aux parois	158
4.1.6	Objectifs de ce chapitre	159
4.2	Le cas d'une émulsion étudiée par DLS en mode hétérodyne (émulsion <i>A</i>) .	160
4.2.1	Système étudié et procédure expérimentale	160
4.2.2	Comportement rhéologique local de l'émulsion concentrée	164
4.3	Étude locale de l'écoulement dans une émulsion concentrée par vélocimétrie ultrasonore (émulsion <i>B</i>)	178
4.3.1	Présentation du système étudié	179
4.3.2	Description de l'écoulement aux temps longs	186
4.3.3	Description du comportement transitoire	195
4.3.4	Discussion	202
4.4	Le cas d'une émulsion non flocculée (émulsion <i>C</i>)	204
4.4.1	Présentation du système étudié	204
4.4.2	Description de l'écoulement aux temps longs	209
4.4.3	Description du comportement transitoire	217
4.4.4	Discussion	221
4.5	Conclusion	222
4.6	Perspectives : distribution spatiale des gouttelettes dans le volume de l'émul- sion	224

Introduction

Les fluides complexes constituent une classe de matériaux aux propriétés spécifiques qui leur confèrent d'innombrables applications dans l'industrie. On les retrouve dans des secteurs aussi variés que l'agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique, le bâtiment, la cosmétique ... Selon la sollicitation qui leur est appliquée, ils peuvent paraître « solides » ou « liquides ». Comprendre leurs propriétés mécaniques est primordial pour les industriels qui sont amenés à les manier pour les mettre en forme.

L'étude de ces fluides présente également un intérêt fondamental pour les physiciens. Ces fluides possèdent en effet une structure d'échelle *mésoscopique* intermédiaire entre la taille des atomes et la dimension de l'échantillon. Si l'on force un échantillon de fluide complexe à s'écouler par application d'une contrainte, sa structure interne peut se *coupler* à l'écoulement. De nouvelles organisations peuvent ainsi apparaître au sein de l'échantillon, ce qui va en retour influencer sur le comportement mécanique du fluide. Pour comprendre les mécanismes impliqués dans l'écoulement des fluides complexes, on peut s'intéresser à la relation qui lie la contrainte appliquée au fluide et la déformation dans le matériau. C'est ce qui fait l'objet de la *rhéologie*, ou « science des écoulements » .

Toutefois, le couplage structure-écoulement peut dans certains cas engendrer des écoulements inhomogènes, caractérisés par des bandes de viscosités et de mésostructures différentes. Les écoulements peuvent alors présenter une dynamique temporelle complexe. La compréhension de ces phénomènes et des dynamiques temporelles qui leur sont associées constitue un enjeu majeur des recherches actuelles sur ces systèmes.

La rhéologie n'est pas adaptée à l'étude des écoulements inhomogènes : elle ne fournit en effet qu'une description *moyenne* de l'écoulement. Cependant grâce au développement de techniques annexes de caractérisation de la structure locale d'un échantillon cisailé, la coexistence entre des fluides de mésostructures différentes sous écoulement a pu être identifiée. On trouve également dans la littérature quelques études consacrées aux écoulements locaux à l'aide de dispositifs de vélocimétrie basés sur la résonance magnétique nucléaire ou sur des techniques optiques. Ces travaux sont toutefois moins bien documentés que les études structurales. En outre, la résolution temporelle des dispositifs de vélocimétrie existant ne permet généralement pas de mettre en évidence les dynamiques des vitesses locales.

Dans ce travail expérimental, deux techniques de vélocimétrie locale sont appliquées à l'étude des écoulements inhomogènes : un dispositif basé sur la diffusion de la lumière en mode hétérodyne et une technique de vélocimétrie ultrasonore, développée au cours

de la thèse, dont l'intérêt majeur réside dans sa résolution temporelle qui permet d'avoir accès à une description spatio-temporelle des écoulements. Les systèmes étudiés sont une solution de micelles géantes et des émulsions concentrées. Une solution de micelles géantes forme, au repos, un réseau enchevêtré; sous écoulement, les micelles s'alignent dans une bande localisée ce qui conduit à l'apparition de zones de viscosités différentes dans l'échantillon. Les émulsions concentrées sont quant à elles caractérisées par l'existence d'un seuil d'écoulement. En dessous d'une contrainte critique appelée *contrainte seuil*, les émulsions concentrées se comportent comme un solide; au delà de cette valeur, elles s'écoulent comme un liquide. Au voisinage de la contrainte seuil, il peut y avoir coexistence entre un état « pâteux » au comportement similaire à celui d'un solide et une zone fluide cisailée. Le choix de ces deux systèmes nous permet ainsi d'aborder deux mécanismes distincts de structuration spatiale sous écoulement.

Le manuscrit est organisé comme suit :

- dans première partie nous exposons quelques généralités sur les fluides complexes et la caractérisation de leurs écoulements. Nous faisons ensuite une brève revue des écoulements inhomogènes mis en évidence expérimentalement.
- le second chapitre est consacré aux techniques expérimentales employées au cours de cette thèse. Il débute par une courte présentation des dispositifs de vélocimétrie existants, suivie par une description des techniques de vélocimétrie utilisées. Le principe de la vélocimétrie ultrasonore est plus particulièrement développé.
- le chapitre 3 concerne l'étude d'une solution de micelles géantes sous écoulement par vélocimétrie ultrasonore. Après quelques généralités concernant les solutions de micelles géantes, nous faisons un état de l'art détaillé sur le système CTAB/D₂O. Les résultats expérimentaux mettent en évidence une structuration spatio-temporelle compliquée de l'écoulement qui est discutée dans la dernière partie de ce chapitre.
- le dernier chapitre présente finalement les résultats obtenus dans trois émulsions concentrées de formulations différentes. La rhéologie locale de ces systèmes au voisinage du seuil d'écoulement est déduite des données obtenues. Le problème du glissement aux parois est également abordé.

Chapitre 1

Généralités sur les fluides complexes et la rhéologie

1.1 Qu'est ce qu'un fluide complexe ?

On appelle fluide complexe un fluide possédant une structure interne de taille caractéristique mésoscopique, c'est à dire intermédiaire entre l'échelle moléculaire et la taille de l'échantillon. Cette mésostructure confère aux fluides complexes des propriétés intermédiaires entre celles du liquide simple et du solide élastique. Les propriétés d'écoulement particulières des fluides complexes ont conduit à des applications dans de nombreux domaines industriels tels que cosmétique, agroalimentaire, électronique...

Parmi ces matériaux, on peut distinguer les phases de tensioactifs en solution (shampoings, gels douche), les polymères en solution, les cristaux liquides, les suspensions solides de particules de taille inférieure ou de l'ordre du micron (peintures, ketchup...), les émulsions (mayonnaise, crèmes cosmétiques ...), les mousses.

1.1.1 Quelques exemples de fluides complexes

Phases de tensioactifs à l'équilibre thermodynamique

Considérons par exemple le cas des phases de tensioactifs. Les tensioactifs sont des molécules *amphiphiles*, c'est-à-dire constituées de deux parties présentant des affinités différentes pour le solvant : un tensioactif possède une chaîne aliphatique hydrophobe et une tête polaire hydrophile. Une conséquence de cette ambivalence hydrophobe/hydrophile est que lorsqu'elles sont placées en solution aqueuse, au delà d'une concentration appelée *concentration micellaire critique*, les molécules tensioactives s'autoassocient en micelles ¹. Cette aggrégation par ailleurs réversible est en effet favorable énergétiquement puisqu'elle permet à la tête polaire d'être en contact avec l'eau tout en évitant le contact des chaînes hydrophobes avec le solvant pour lequel elles ont peu d'affinité.

¹Notons que les tensioactifs ioniques ne sont solubles qu'au delà d'une température caractéristique T_K que l'on appelle *point de Krafft*

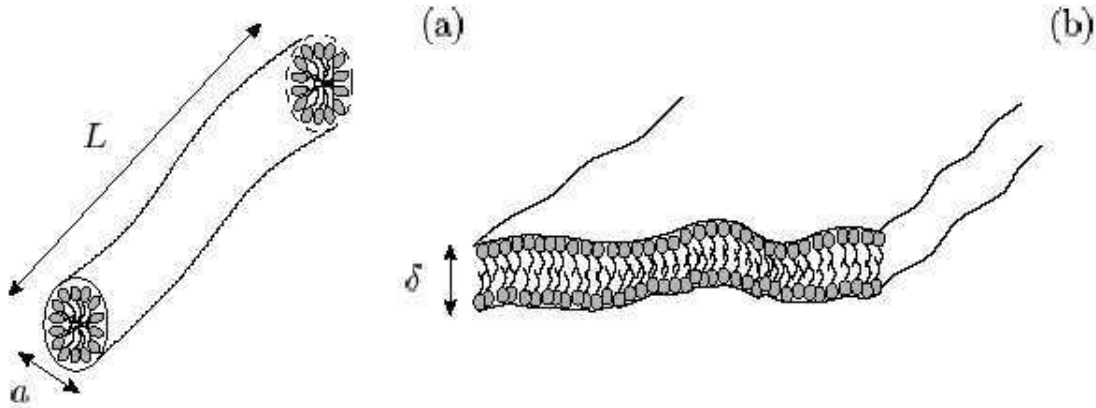


FIG. 1.1 – (a) Micelle cylindrique. (b) Bicouche de tensioactifs. Figure extraite de la référence [97].

La morphologie des micelles est gouvernée par différents paramètres, et est notamment dépendante de la nature du tensioactif. Plus particulièrement, la courbure spontanée d'une monocouche de tensioactifs est fonction de la géométrie des molécules tensioactives, et influe sur la forme des micelles. Il existe un modèle simple qui permet de quantifier la courbure spontanée des tensioactifs et donc de prédire la forme des agrégats à partir d'un facteur géométrique p (« molecular packing parameter ») défini comme $p = v/a_0l_c$ où v et l_c sont respectivement le volume et la longueur de la chaîne hydrophobe et a_0 l'aire de la tête polaire. Ces paramètres géométriques dépendent de l'environnement du tensioactif tel que la concentration en sel (qui tend à diminuer a_0), la température, la présence de cotensioactifs (alcools à chaînes courtes, qui tendent à diminuer la courbure spontanée). En fonction de la valeur de p , les différentes morphologies rencontrées en solution sont :

- micelles sphériques pour $p < 1/3$,
- micelles cylindriques pour $1/3 < p < 1/2$,
- bicouches planes pour $1/2 < p < 1$ (voir la figure 1.1).

Notons que cette description géométrique des structures rencontrées dans les tensioactifs vaut pour les faibles concentrations ; aux plus hautes concentrations, il faut également prendre en compte les interactions entre objets qui peuvent conduire à des phases différentes.

Intéressons-nous plus particulièrement aux phases de micelles cylindriques. La flexibilité des micelles cylindriques constitue une caractéristique essentielle de ces objets, puisque c'est elle qui va déterminer leur comportement sous écoulement. Comme pour les chaînes polymères, on peut définir une longueur de persistance l_p , correspondant à la longueur maximale le long de laquelle une micelle cylindrique conserve la même orientation : au delà de cette longueur, le coût énergétique nécessaire pour courber la micelle devient négligeable.

Une autre particularité des micelles cylindriques est que leur longueur n'est pas fixée par une synthèse chimique, comme dans le cas des chaînes polymères, mais par un équilibre

thermodynamique. La longueur d'une micelle cylindrique résulte de la compétition entre une énergie de scission favorable à leur croissance et un terme entropique qui favorise la formation de petits objets. Lorsque les micelles sont neutres, l'énergie de scission correspond à l'énergie nécessaire pour former les extrémités hémisphériques des micelles (« énergie de bouts » ΔE_{bouts}). Dans ce cas, la longueur moyenne des micelles est donnée par $\langle L \rangle = \phi^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\Delta E_{bouts}}{2k_B T}\right)$. Lorsque les micelles sont chargées électrostatiquement, leur scission est favorisée et leur taille moyenne tend à diminuer.

Les micelles cylindriques sont donc des objets de taille finie, qui ont la propriété de se couper et de se recombinaer sous l'action de l'agitation thermique, et sont pour cette raison parfois qualifiées de « polymères vivants ». À partir d'une concentration critique ϕ^* , les micelles cylindriques, que l'on qualifie également de « micelles géantes » forment un réseau enchevêtré, de taille de maille caractéristique ζ : on entre dans le régime semi-dilué [7]. Ce réseau constitue la *mésosstructure* de l'échantillon. En augmentant la concentration, on rencontre successivement une phase de micelles alignées dans une direction de l'espace (c'est la phase *nématique*) puis une phase *hexagonale* présentant un ordre orientationnel à longue portée dans deux directions de l'espace [7].

Matériaux mous vitreux (« soft glassy material ») hors d'équilibre

Penchons-nous maintenant sur une classe de matériaux que l'on appelle les « matériaux mous vitreux » (« soft glassy materials »). Ces matériaux comprennent les suspensions concentrées de sphères dures, les émulsions concentrées, les mousses... Ils sont constitués d'une phase dispersée dans une autre : air dans l'eau pour une mousse, liquide immiscible dans un autre pour une émulsion, solide dans un liquide pour une suspension. Leur fraction volumique en phase dispersée est supérieure à $\sim 0,5$ et on les qualifie parfois de systèmes concentrés. Ce sont des systèmes amorphes qui sont également caractérisés par une évolution extrêmement lente de leurs propriétés physiques : on dit qu'ils *vieillissent*². Ces matériaux ne sont donc jamais à l'équilibre thermodynamique.

Prenons l'exemple des émulsions : leur préparation consiste à créer de la surface entre deux milieux non-miscibles ce qui coûte de l'énergie (apportée par le mixage). Ce sont donc des systèmes intrinsèquement métastables qui tendent à revenir à l'état thermodynamiquement stable demixé. Toutefois l'addition de stabilisants (tensioactifs, polymères, particules solides ...) qui viennent se placer à l'interface entre les gouttelettes et la phase continue permet d'augmenter la durée de vie de ces systèmes de quelques jours à quelques années : on obtient alors des émulsions « cinétiquement stables ».

Dans une émulsion concentrée, les gouttelettes sont compressées les unes contre les autres et ne sont donc plus sphériques, mais présentent des facettes aplaties au contact avec leurs voisines. Cette organisation de cellules polyédriques séparées par des films liquides constitue la *mésosstructure* d'une émulsion concentrée, par ailleurs très similaire à celle d'une mousse.

²On entend par vieillissement une modification progressive des propriétés de l'échantillon au cours du temps indépendante des processus de destruction des mousses et des émulsions.

1.1.2 Un couplage structure-écoulement

Dans une phase de micelles géantes soumise à un écoulement suffisamment rapide, les micelles cylindriques ont tendance à se désenchevêtrer en effectuant pour cela un mouvement de « reptation » autour de leur contour typique des chaînes polymères combiné au processus de coupure/recombinaison décrit précédemment [28].

Ce mécanisme de désenchevêtrement conduit à une phase de micelles cylindriques alignées dans la direction de la vitesse. Ce changement structural induit par l'écoulement influe en retour sur les propriétés d'écoulement de l'échantillon qui voit sa viscosité fortement diminuer (c'est la *rhéofluidification*). Cet exemple illustre bien la notion de *couplage structure-écoulement*, très générale dans le domaine des fluides complexes.

En effet, il existe dans les phases de tensioactifs de nombreux exemples de couplages entre la structure de l'échantillon et l'écoulement, susceptibles d'induire de nouvelles organisations structurales. On peut notamment citer l'exemple des phases lamellaires, qui sous cisaillement vont se « recroqueviller » pour former des vésicules multilamellaires appelées « oignons » [37].

Le comportement d'une émulsion concentrée présente d'autres particularités. Si l'on contraint légèrement une émulsion concentrée, les gouttelettes se déforment et « stockent » ainsi l'énergie apportée au système ; dès que l'on relâche la contrainte, l'énergie stockée est restituée et les gouttelettes reprennent leur forme initiale : la réponse de l'échantillon est *élastique* [75, 76]. À partir d'une contrainte critique apportée à l'échantillon, les gouttelettes ne peuvent plus supporter la déformation imposée au système et elles se réarrangent les unes par rapport aux autres. L'énergie apportée au système est alors partiellement dissipée : l'émulsion s'écoule. Cet exemple illustre une caractéristique essentielle des systèmes concentrés : l'existence d'une *contrainte seuil*.

Dans certaines suspensions colloïdales concentrées, l'écoulement peut induire la formation de « chaînes de forces » au sein de l'échantillon qui conduisent à une augmentation de la viscosité de la suspension (*rhéoépaississement*), conduisant à l'arrêt de l'écoulement : c'est le phénomène de « jamming » (littéralement « blocage ») [16, 30, 52, 66].

Ces quelques exemples illustrent la complexité du comportement sous écoulement des fluides complexes, conséquence de la présence d'une mésostructure dans ces matériaux. L'étude de ces comportements particuliers constitue l'objectif de la *rhéologie*, que nous allons définir dans la section suivante.

1.2 Étude des écoulements dans les fluides complexes : la rhéologie

1.2.1 La rhéologie : quelques définitions

La rhéologie est l'étude du comportement mécanique des matériaux sous écoulement.

Une expérience rhéologique consiste à confiner un échantillon entre deux plaques séparées d'une distance e , et à appliquer une force tangentielle à l'une des plaques. On définit

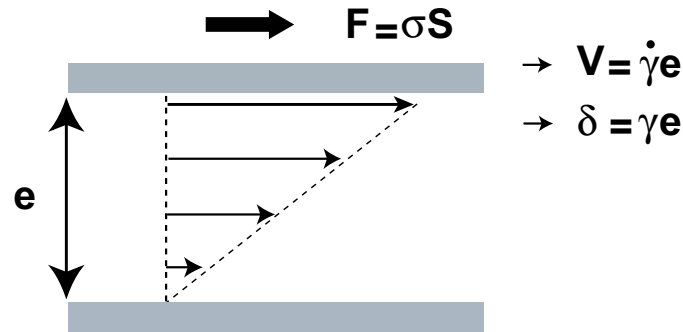


FIG. 1.2 – Principe d’une expérience de rhéologie. L’échantillon est confiné entre deux plaques de surface S et distantes de e . On applique une force constante $F = \sigma S$ à la plaque supérieure. On peut alors mesurer le déplacement δ de la plaque qui permet de définir la déformation du matériau $\gamma = \delta/e$ et sa vitesse de déplacement V que l’on peut relier au taux de cisaillement dans le matériau $\dot{\gamma} = V/e$.

alors la contrainte tangentielle appliquée au matériau comme la valeur de la force exercée par unité de surface

$$\sigma = \frac{dF}{dS}. \quad (1.1)$$

Considérons tout d’abord les deux cas limites du solide et du liquide :

- sous l’action de la contrainte tangentielle, un solide élastique va se déformer d’une quantité $\gamma = \delta/e$, où δ correspond au déplacement de la plaque. La déformation γ est une grandeur sans unité. On définit alors l’élasticité du solide comme $G_0 = \sigma/\gamma$.
- dans le cas d’un liquide, la plaque va se mouvoir à une vitesse constante $V = \frac{d\delta}{dt}$. On dit que le fluide s’écoule avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = V/e = \frac{d\gamma}{dt}$. On définit alors la viscosité du fluide $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$.

En fonction de l’amplitude de la déformation appliquée à l’échantillon, on va pouvoir sonder le comportement du matériau au voisinage de l’équilibre (c’est la rhéologie *linéaire*) ou déplacer le matériau loin de l’équilibre en le forçant à s’écouler (c’est la rhéologie *non linéaire*).

1.2.2 Instrumentation

Pour caractériser les écoulements dans les fluides complexes, on utilise généralement un rhéomètre rotatif, constitué d’un axe de rotation lié à un moteur, qui peut être à vitesse ou à couple imposé, et d’une cellule de mesure. La cellule de mesure est composée d’une partie mobile liée à l’axe de rotation (le rotor) et d’une partie fixe (le stator). Le fluide complexe est confiné dans l’espace compris entre le rotor et le stator (que l’on appelle entrefer). La mise en rotation du rotor permet de cisailier le fluide pendant un temps indéfini (ce qui justifie l’utilisation d’une géométrie de révolution).

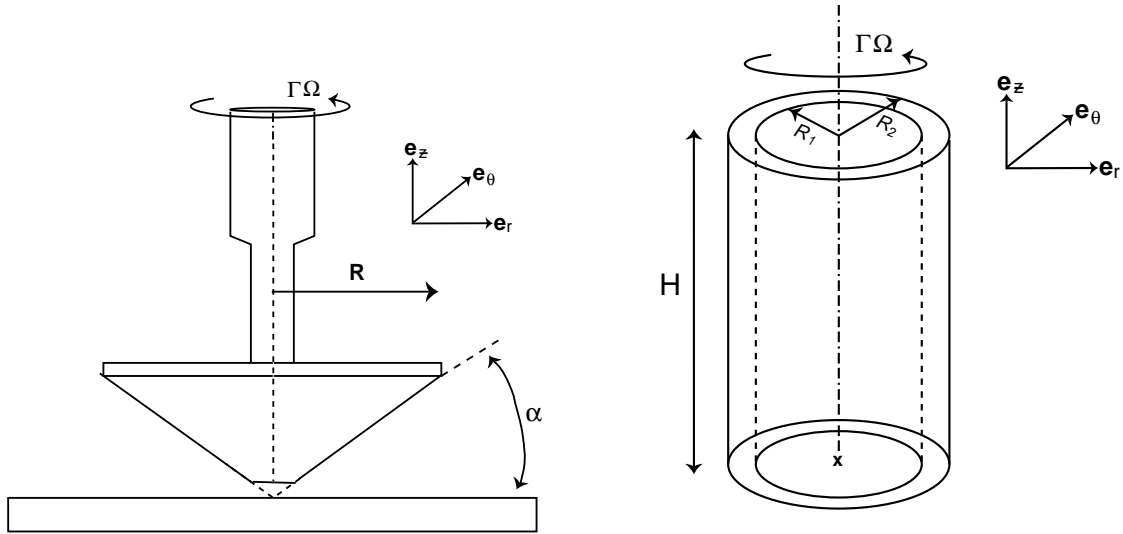


FIG. 1.3 – Représentation schématique d’une cellule rhéologique cône-plan (à gauche) et d’une cellule de Couette (à droite).

On peut distinguer les rhéomètres à cisaillement ou à contrainte imposée, selon que le moteur applique une vitesse de rotation du rotor ou un couple constants. Toutefois certains rhéomètres commerciaux à contrainte imposée sont équipés d’une boucle de retroaction qui leur permet d’imposer un cisaillement constant dans l’échantillon.

Sur la figure 1.3 deux géométries classiquement utilisées en rhéologie sont représentées :

-la cellule cône-plan, constituée d’une surface conique d’angle α et d’un plan. L’échantillon est confiné dans l’entrefer de la cellule entre les deux plaques et c’est le cône qui est en général mis en rotation pour cisailier le fluide.

-la cellule de Couette, qui consiste en deux cylindres concentriques de rayons R_1 et R_2 (avec $R_1 < R_2$) et de hauteur H . L’échantillon est placé dans l’entrefer de la cellule entre les deux cylindres, et est cisailé grâce à la mise en mouvement de l’un des cylindres.

Dans la suite nous allons tout d’abord détailler le principe d’une expérience de rhéologie linéaire avant d’aborder la rhéologie non linéaire.

1.2.3 Rhéologie linéaire

Principes généraux

Aux faibles déformations, la structure du matériau n’est pas modifiée et la réponse du matériau est linéaire. Les expériences de rhéologie linéaire permettent de sonder les propriétés mécaniques d’un fluide complexe à l’équilibre. Dans la suite nous nous concentrons sur un type d’expérience de rhéologie linéaire : les mesures en oscillation.

Une expérience de rhéologie linéaire en oscillation consiste à imposer au fluide étudié

une déformation périodique autour de son état d'équilibre. Supposons que l'on applique la déformation sinusoïdale :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad (1.2)$$

avec γ_0 suffisamment faible pour que l'on reste dans le domaine linéaire. La contrainte σ_0 dans le matériau est proportionnelle à la déformation γ_0 et oscille à la même fréquence :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta(\omega)) \quad (1.3)$$

En général, le déphasage $\delta(\omega)$ entre la déformation et la réponse en contrainte n'est pas nul. La réponse de la contrainte peut également s'écrire comme la somme d'un terme en phase et d'un terme en quadrature de phase avec la sollicitation :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t \cos \delta(\omega) - \sigma_0 \sin \omega t \sin \delta(\omega) \quad (1.4)$$

$$(1.5)$$

On définit les modules élastique (ou de conservation, ou encore de recouvrement) $G'(\omega)$ et visqueux (ou de perte) $G''(\omega)$ du matériau comme

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (1.6)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta. \quad (1.7)$$

La réponse du matériau $\sigma(t)$ s'écrit donc :

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \cos \omega t + G''(\omega) \sin \omega t]. \quad (1.8)$$

Les modules élastiques et visqueux quantifient donc la contribution respectivement en phase et en quadrature de phase à la réponse du matériau. Notons que l'on peut également utiliser le formalisme des nombres complexes pour définir les modules G' et G'' . En utilisant les notations complexes $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ et $\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta(\omega))}$, il vient :

$$\sigma(t) = G^* \gamma(t) \quad \text{avec} \quad (1.9)$$

$$G^* = G' + iG'', \quad (1.10)$$

où G^* est le module complexe du matériau.

Afin de bien comprendre ce que ces modules représentent nous allons considérer deux cas limites : le solide élastique et le liquide visqueux. L'équation rhéologique d'un solide élastique s'écrit $\sigma = G_0 \gamma$. La réponse de la contrainte à une déformation sinusoïdale est donc en phase et par conséquent $G'(\omega) = G_0$ et $G''(\omega) = 0$. Le module de conservation G' s'identifie ici à l'élasticité G_0 . Dans le cas du fluide visqueux, on a $\sigma = \eta \dot{\gamma}$. La contrainte est dans ce cas en quadrature de phase avec la déformation sinusoïdale imposée et on mesure alors $G'(\omega) = 0$ et $G''(\omega) = \eta \omega$. Le module de conservation G' représente donc la réponse élastique d'un matériau tandis que le module de perte G'' caractérise la dissipation visqueuse.

Dans les fluides complexes, les modules de conservation $G'(\omega)$ et de perte $G''(\omega)$ prennent des valeurs non nulles. Le comportement rhéologique du matériau est alors intermédiaire entre le solide élastique et le fluide visqueux : on dit que le fluide est *viscoélastique*. Les valeurs des modules viscoélastiques G' et G'' peuvent dépendre de la fréquence de la sollicitation : on peut ainsi rencontrer des matériaux au comportement « élastique » aux temps courts (on a alors $G' \gg G''$) et « visqueux » aux temps longs (dans ce cas $G' \ll G''$). C'est notamment le cas des phases de micelles géantes, qui résistent élastiquement³ à une déformation instantanée mais se désenchevêtrent si on applique la même déformation pendant un temps suffisamment long. Le passage d'un régime à l'autre permet de définir un temps τ_r , caractéristique des réarrangements structuraux dans le matériau. Ce comportement est décrit en rhéologie par le modèle viscoélastique élémentaire du *fluide de Maxwell*.

Un modèle viscoélastique : le fluide de Maxwell

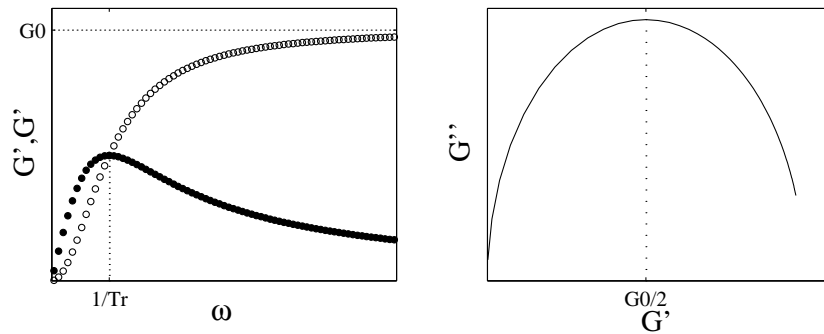


FIG. 1.4 – Comportement en rhéologie linéaire d'un fluide de Maxwell. La figure de gauche est une représentation des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence ω . La représentation Cole-Cole $G'' = f(G')$ correspondante est donnée sur la figure de droite.

Afin de décrire le comportement viscoélastique des fluides complexes, on utilise en rhéologie des modèles phénoménologiques basés sur l'association en série ou en parallèle de ressorts (solide élastique parfait) et de pistons (fluide visqueux). Le fluide de Maxwell est un modèle viscoélastique élémentaire qui permet de décrire un fluide essentiellement élastique aux temps courts et plutôt visqueux aux temps longs. Ce modèle décrit le comportement rhéologique de fluides possédant un unique temps de relaxation τ_r . Il est représenté par l'association en série d'un ressort de raideur G_0 et d'un amortisseur de coefficient de viscosité η . Dans le cas d'éléments montés en série, la déformation totale appliquée au matériau est la somme des déformations de chacun des éléments, tandis que la contrainte

³La déformation a en effet pour conséquence une diminution des configurations accessibles aux micelles. Celles-ci reviennent alors rapidement à leur configuration initiale lorsque l'on relâche la déformation : c'est l'*élasticité entropique*.

est la même pour tous. L'équation rhéologique du modèle de Maxwell s'écrit alors :

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G_0} + \frac{\sigma}{\eta}. \quad (1.11)$$

En utilisant les notations complexes $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ et $\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$, on obtient la relation suivante :

$$\sigma_0 = \frac{i\omega}{\frac{i\omega}{E} + \frac{1}{\eta}}. \quad (1.12)$$

En identifiant avec la relation $\sigma_0 = \gamma_0(G' + iG'')$, on trouve les expressions des modules élastiques et visqueux du fluide de Maxwell :

$$G'(\omega) = \frac{E(\omega\tau_r)^2}{1 + (\omega\tau_r)^2} \quad (1.13)$$

$$G''(\omega) = \frac{E(\omega\tau_r)}{1 + (\omega\tau_r)^2}, \quad (1.14)$$

où $\tau_r = \frac{\eta}{E}$ est le temps caractéristique de relaxation du système. Une représentation des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence est donnée figure 1.4. À hautes fréquences, c'est à dire lorsque $\omega\tau_r \gg 1$, le module élastique présente un plateau $G' = G_0$. La valeur de ce « module plateau » permet d'évaluer l'élasticité du système.

Remarquons que la représentation Cole-Cole qui consiste à tracer le module de perte G'' en fonction du module de conservation G' conduit à l'équation

$$(G' - G_0/2)^2 + G''^2 = G_0^2/4, \quad (1.15)$$

qui est celle d'un cercle de rayon $G_0/2$ passant par l'origine, et dont le centre est situé sur l'axe des abscisses. Cette représentation permet de déceler facilement le caractère Maxwellien d'un fluide complexe (figure 1.4).

1.2.4 Rhéologie non linéaire

Une expérience de rhéologie non linéaire consiste à déterminer la relation entre la contrainte appliquée au matériau σ et le taux de cisaillement dans l'échantillon $\dot{\gamma}$. La courbe $\sigma = f(\dot{\gamma})$ est appelée *courbe d'écoulement*. Dans les fluides simples, la relation entre contrainte et cisaillement est linéaire : la viscosité du fluide η est une constante. Ces fluides sont qualifiés de *newtonien*. Dans les fluides complexes, le couplage entre la structure du fluide et l'écoulement est à l'origine de la non-linéarité de l'équation rhéologique $\sigma = f(\dot{\gamma})$: ce sont des fluides *non newtoniens*. Dans la suite, nous allons revenir sur quelques comportements non newtoniens évoqués dans le paragraphe 1.1.2, et décrire la courbe d'écoulement qui leur est associée.

Quelques exemples de comportements non-newtoniens

Rhéofluidification Lorsque la viscosité d'un fluide est une fonction croissante de la variable rhéologique appliquée, on dit que le fluide est rhéofluidifiant. Nous avons précédemment évoqué le comportement rhéofluidifiant des phases de micelles géantes. Notons toutefois que dans ce cas la rhéofluidification n'est pas progressive comme dans le cas par exemple des solutions de polymères, mais abrupte et caractérisée par un plateau de contrainte. L'origine et les implications de ce phénomène seront largement développées dans le chapitre 3 de ce manuscrit. La rhéofluidification est également rencontrée dans les suspensions colloïdales *floculées* (c'est à dire dans lesquelles les particules s'associent réversiblement pour former des agrégats ou flocs de taille finie) : elle correspond alors à la destruction des flocs sous cisaillement. Un comportement rhéologique rhéofluidifiant est généralement bien décrit par une loi de puissance du type $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ où $n < 1$ est le coefficient de rhéofluidification du fluide.

Rhéopépaississement Le rhéopépaississement est l'augmentation de la viscosité d'un fluide avec la variable rhéologique appliquée. Il s'agit d'un phénomène beaucoup plus rare est bien souvent mal compris. Dans les milieux colloïdaux, une de ses manifestations est le « jamming » ou blocage de l'écoulement dû à la formation de chaînes de forces [66, 52, 16, 30]. On peut également le décrire par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $n > 1$.

Fluides à seuil Parmi les fluides à seuil on trouve les matériaux mous vitreux (mousses, émulsions concentrées, suspensions colloïdales ...). Ces matériaux ne peuvent s'écouler qu'à partir d'un certaine contrainte appelée *contrainte seuil* σ_0 . Pour $\sigma < \sigma_0$, le cisaillement supporté par le matériau est nul : il ne s'écoule pas et se comporte comme un solide élastique. Une loi classiquement utilisée pour ajuster le comportement des fluides à seuil est celle du *fluide de Bingham* :

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 \text{ pour } \sigma < \sigma_0 \\ \dot{\gamma} = \sigma_0 + A\dot{\gamma} \text{ pour } \sigma \geq \sigma_0. \end{cases} \quad (1.16)$$

La *loi d'Herschel-Bulkley* s'applique aux matériaux rhéofluidifiants à seuil ; elle est souvent utilisée pour décrire le comportement rhéologique des mousses et émulsions concentrées :

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 \text{ pour } \sigma < \sigma_0 \\ \dot{\gamma} = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n \text{ pour } \sigma \geq \sigma_0. \end{cases} \quad (1.17)$$

1.2.5 Mesures rhéologiques dans différentes cellules

Un rhéomètre rotatif permet d'estimer la relation entre le couple Γ et la vitesse de rotation du mobile Ω . Dans la suite nous allons voir comment on déduit la relation entre contrainte et cisaillement en géométrie de Couette et en géométrie cône-plan.

Géométrie Couette

L'écoulement en cellule de Couette est généré par rotation de l'un des deux cylindres concentriques constituant la cellule. Nous considérons le cas où le rotor est le cylindre intérieur. Pour de petits entrefers tels que $(R_2 - R_1)/R_1 = e/R_1 \ll 1$ l'écoulement de Couette s'apparente à un écoulement de cisaillement simple entre deux plans. Dans l'hypothèse d'un écoulement incompressible et en négligeant les effets de bord, le champ de vitesse dans la cellule de Couette s'écrit sous la forme $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = v(r)\mathbf{e}_\theta$. En régime stationnaire, l'équation de Navier-Stokes en coordonnées cylindriques (r, θ, z) conduit alors à l'expression de la contrainte tangentielle :

$$\sigma_{r\theta}(r) = \frac{\Gamma}{2\pi H r^2} \quad (1.18)$$

En géométrie de Couette, la contrainte tangentielle $\sigma_{r\theta}$ n'est pas homogène dans l'entrefers mais diminue en $1/r^2$.

Le cisaillement local dans l'entrefers peut être déduit du champ de vitesse $v(r)\mathbf{e}_\theta$ par :

$$\dot{\gamma}(r) = -r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right), \quad (1.19)$$

ce qui correspond à la dérivée de la vitesse du fluide dans l'entrefers de la cellule en coordonnées cylindriques. Pour déterminer la valeur du cisaillement local, il faut connaître le champ de vitesse au sein de l'échantillon : la seule mesure de la vitesse de rotation du mobile ne permet pas de définir le cisaillement au sein du fluide. Le cisaillement local est donc défini à partir de la relation le liant à la contrainte locale : cette relation constitue la loi rhéologique du fluide, et est au moment de la mesure inconnue. Paradoxalement, il est nécessaire de faire une hypothèse sur le comportement rhéologique du fluide afin d'estimer les valeurs variables rhéologiques σ et $\dot{\gamma}$ à partir des données expérimentales Γ et Ω .

En pratique, les rhéomètres commerciaux indiquent les valeurs moyennes des contraintes et cisaillements locaux dans l'entrefers pour un fluide newtonien $\sigma_{r\theta}(r) = \eta\dot{\gamma}(r)$:

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= \frac{R_1^2 + R_2^2}{4\pi H R_1^2 R_2^2} \Gamma \\ \langle \dot{\gamma} \rangle &= \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega \end{aligned} \quad (1.20)$$

Si le comportement du fluide n'est pas newtonien, on peut donc s'attendre à un décalage notable entre la loi rhéologique $\langle \sigma \rangle = f(\langle \dot{\gamma} \rangle)$ donnée par le rhéomètre et le comportement rhéologique local du fluide $\sigma = f(\dot{\gamma})$.

Toutefois, lorsque le rapport d'aspect de la cellule est faible (i.e. $e/R_1 \ll 1$), on peut confondre la loi rhéologique globale calculée par le rhéomètre avec la plupart des comportements rhéologiques locaux non newtoniens. Dans la suite nous allons calculer les relations entre couple Γ et vitesse de rotation du rotor Ω pour un fluide newtonien puis pour quelques lois rhéologiques non newtoniennes « classiques » (fluide de Bingham et loi de puissance). Nous montrerons alors que la loi globale donnée par le rhéomètre pour ces

comportements non newtoniens est une bonne approximation de leur loi rhéologique locale⁴.

Fluide newtonien La loi rhéologique locale d'un fluide newtonien s'écrit $\sigma(r) = \eta\dot{\gamma}(r)$, ce qui en géométrie de Couette conduit à :

$$\frac{\Gamma}{2\pi H r^2} = -\eta r \frac{\partial \omega}{\partial r} \quad (1.21)$$

où $\omega(r) = \frac{v(r)}{r}$. En intégrant cette relation entre R_1 et R_2 , il vient :

$$\frac{\Gamma}{4\pi H R_1^2 R_2^2} = \eta \frac{\Omega}{R_2^2 - R_1^2}. \quad (1.22)$$

En exprimant le couple Γ et la vitesse de rotation Ω en fonction du cisaillement global $\langle \dot{\gamma} \rangle$ et de la contrainte globale $\langle \sigma \rangle$ en utilisant la relation 1.20, on retrouve bien la loi rhéologique d'un fluide newtonien $\langle \sigma \rangle = \eta \langle \dot{\gamma} \rangle$. Les définitions des variables rhéologiques données par le rhéomètre sont choisies de sorte à décrire le comportement local d'un fluide newtonien.

Fluide de Bingham La loi rhéologique locale d'un fluide de Bingham est donnée par $\sigma(r) = \sigma_0 + A\dot{\gamma}(r)$. En géométrie de Couette, après intégration entre R_1 et R_2 , on trouve la relation correspondante entre le couple Γ et la vitesse de rotation Ω :

$$\frac{\Gamma}{2\pi H} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) = \sigma_0 \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right) + A\Omega \quad (1.23)$$

ce qui en utilisant la relation 1.20 conduit à :

$$\langle \sigma \rangle = \left[\frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right) \right] \sigma_0 + A \langle \dot{\gamma} \rangle. \quad (1.24)$$

Cette fois, la loi globale ne conduit pas exactement à la loi rhéologique locale du fluide considéré. Toutefois, on peut montrer que pour un rapport d'aspect suffisamment faible $e/R_1 \ll 1$ cette expression équivaut à une très bonne approximation à la loi rhéologique locale du fluide de Bingham. Dans la géométrie la plus utilisée dans la suite de ce manuscrit, $e = 1$ mm et $R_1 = 24$ mm ; la correction à apporter à la valeur de la contrainte seuil est dans ce cas de l'ordre de 0,01%. On pourra donc considérer que la loi rhéologique globale donnée par le rhéomètre rend parfaitement compte du comportement rhéologique local d'un fluide de Bingham.

⁴tant que l'écoulement est homogène et qu'il n'y a pas de glissement aux parois.

Loi de puissance Nous réitérons notre analyse pour une loi de puissance, de loi rhéologique locale $\sigma(r) = A\dot{\gamma}(r)^n$. La relation entre le couple Γ et la vitesse du rotation du mobile Ω est donnée par :

$$\frac{\Gamma}{2\pi H} = \left(\frac{2}{n}\right)^n \frac{R_1^2 R_2^2}{(R_2^{2/n} - R_1^{2/n})^n} A\Omega^n \quad (1.25)$$

On en déduit la relation entre contrainte globale $\langle\sigma\rangle$ et cisaillement global $\langle\dot{\gamma}\rangle$ à partir de la relation 1.20 :

$$\langle\sigma\rangle = \frac{1}{2} \frac{R_1^2 + R_2^2}{(R_2^{2/n} - R_1^{2/n})^n} \left[\frac{2}{n} \frac{R_1^2 - R_2^2}{R_2^2 + R_1^2} \right]^n A\langle\dot{\gamma}\rangle. \quad (1.26)$$

À nouveau il n'y a pas de correspondance exacte entre la loi rhéologique globale indiquée par le rhéomètre et la loi locale du fluide. Toutefois pour une géométrie définie par $R_1 = 24$ mm, un entrefer $e = 1$ mm et un fluide d'exposant de rhéofluidification $n = 0,05$, l'erreur sur le préfacteur défini par le rhéomètre est de l'ordre de 0,5%. On peut donc considérer qu'on a à une bonne approximation équivalence entre les lois globales et locales.

Géométrie cône-plan

Dans la cellule cône-plan utilisée au cours de cette thèse, l'écoulement est généré par rotation du cône. Le champ de vitesse dans cette géométrie est du type $\mathbf{v} = v(z)\mathbf{e}_\theta$. Lorsque l'angle α entre la génératrice du cône et la surface de la plaque inférieure est faible, on peut considérer que le profil de vitesse est linéaire. Le cisaillement est alors constant dans l'entrefer et proportionnel à la vitesse angulaire du cône via la relation :

$$\dot{\gamma} = \frac{r\Omega}{r \tan \alpha} = \frac{\Omega}{\tan \alpha} \quad (1.27)$$

La contrainte dans la cellule est donc homogène et s'exprime comme :

$$\sigma = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3}. \quad (1.28)$$

La contrainte et le cisaillement dans le fluide sont dans cette géométrie complètement définis par les mesures du couple et de la vitesse de rotation du mobile, aux effets de bord près.

Dans certains fluides complexes, des *contraintes normales* à l'écoulement peuvent se développer. On définit les premières et deuxièmes différence des contraintes normales σ_{ii} (où $i=r,\theta,z$) par [49] :

$$N_1 = \sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} \quad N_2 = \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{zz} \quad (1.29)$$

Ces coefficients représentent l'anisotropie des contraintes normales, qui peuvent être à l'origine d'instabilités dans les fluides complexes [109]. Dans une cellule cône-plan, la première différence des contraintes normales N_1 est à l'origine d'une *force normale* $\mathbf{F}_z = F_z\mathbf{e}_z$ qui s'applique sur le cône. La mesure de F_z permet alors de remonter à N_1 par la relation :

$$N_1 = \frac{2}{\pi R^2} F_z. \quad (1.30)$$

1.3 Limites de la rhéologie « classique »

1.3.1 Instabilités inertielles

Dans un fluide de viscosité η et de densité ρ soumis à un écoulement à vitesse constante \mathbf{V} , le transport de la quantité de mouvement peut s'effectuer par *convection* ou par *diffusion*. Le rapport entre les flux convectifs $\rho \mathbf{V}^2$ et diffusifs $\frac{\eta \mathbf{V}}{L}$ de la quantité de mouvement s'appelle le nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho \mathbf{V} L}{\eta}$, où L est une distance caractéristique de l'écoulement. Ce nombre sans dimension permet de définir le mécanisme dominant du transport de la quantité de mouvement. Il représente également le rapport des temps caractéristiques du transport par diffusion et par convection, le mécanisme le plus rapide étant prépondérant.

Les écoulements à faible nombre de Reynolds, dominés par les forces visqueuses, sont en général très stables. À nombre de Reynolds plus élevé, lorsque le transport de la quantité de mouvement est essentiellement convectif, des écoulements instables peuvent se développer.

C'est le cas en géométrie de Couette lorsque la vitesse du cylindre intérieur excède une vitesse critique Ω_c : il apparaît alors un écoulement secondaire sous forme de rouleaux toroïdaux de taille caractéristique e [49]. C'est l'instabilité de *Taylor-Couette*, qui résulte du gradient radial de force centrifuge. Cette force convective déstabilisante est toutefois en compétition avec les forces visqueuses qui tendent à stabiliser l'écoulement. Le rapport de la force centrifuge à la force visqueuse mène à un nombre sans dimension appelé *nombre de Taylor* Ta qui gouverne l'instabilité :

$$Ta = \frac{\Omega^2 \bar{R} e^3}{\nu^2} = \frac{\dot{\gamma}^2 e^5 \bar{R} \rho^2}{R_1^2 \eta^2}, \quad (1.31)$$

où e est l'intervalle entre les cylindres, $\bar{R} = \frac{R_1 + R_2}{2}$ est leur rayon moyen, Ω la vitesse de rotation angulaire du cylindre intérieur, ρ et ν la densité et la viscosité cinématique du fluide considéré. Le seuil d'apparition de l'instabilité de Taylor-Couette est $Ta_c = 1712$ [49]. Au delà du seuil, la composante radiale de l'écoulement est non nulle et l'écoulement présente une structuration spatiale en rouleaux stationnaires. Si l'on augmente encore la vitesse du rotor Ω , on accède à un régime *turbulent* où l'écoulement présente une dynamique spatio-temporelle complexe.

Ajoutons toutefois que cette instabilité hydrodynamique classique s'applique en premier lieu aux fluides simples, et n'est donc pas caractéristique d'un comportement rhéologique non newtonien.

1.3.2 Instabilités élastiques

Nous avons mentionné dans le paragraphe 1.2.5 que des contraintes normales peuvent apparaître dans certains fluides complexes sous écoulement. Le développement des contraintes normales est lié à la courbure des lignes de courant dans les cellules d'écoulement rotatives. Il conduit à l'apparition d'instabilités initialement caractérisées par des rouleaux similaires

aux rouleaux de Taylor-Couette ⁵, mais pour des nombres de Taylor très inférieurs au seuil d'instabilité. La force déstabilisante n'est donc pas inertielle, mais purement élastique. Les premiers travaux sur cette instabilité ont été effectués par Larson, Shaqfeh et Muller [60, 109]. Ils ont montré que le nombre gouvernant cette instabilité est le nombre de Deborah qui représente le rapport entre les forces élastiques et visqueuses :

$$De = \frac{N_1}{\sigma} \quad (1.32)$$

Pour un fluide de Maxwell, le seuil d'instabilité, qui diminue avec la valeur du rapport d'aspect de la cellule $\frac{e}{R_1}$, est défini comme :

$$De_c = 5,92 \left(\frac{R_1}{e} \right)^{1/2} [109]. \quad (1.33)$$

1.3.3 Fluctuations temporelles des variables rhéologiques

Dans certains fluides complexes déplacés loin de leur état d'équilibre, des phénomènes non-stationnaires peuvent apparaître. Alors que la variable rhéologique imposée est maintenue constante, des fluctuations de viscosité sont alors enregistrées.

De telles fluctuations de la réponse rhéologique ont notamment été rapportées dans des solutions diluées et semi-diluées de micelles géantes [2, 3, 55, 54, 17, 44]. Des comportements non stationnaires dans les phases lamellaires ont également fait l'objet de nombreuses études [114, 57, 100, 97].

La rhéologie seule est impuissante à résoudre l'origine de ces comportements non stationnaires. L'interprétation avancée est généralement l'existence d'un couplage structure-écoulement capable d'induire une modification périodique de la mésostructure du matériau. Pour vérifier cette hypothèse, des études rhéophysique de la structure du fluide complexe sous écoulement sont nécessaires.

À l'aide d'une étude par diffusion statique de la lumière couplée aux mesures rhéologiques, A.-S. Wunenburger a mis en évidence au cours de sa thèse une corrélation forte entre les modifications structurelles d'une phase lamellaire et les fluctuations de la viscosité enregistrées (voir la figure 1.5). La structure de la phase lamellaire oscille entre une phase désordonnée (le spectre de diffraction est alors un anneau isotrope) et une phase ordonnée de vésicules multilamellaires (des pics de diffraction apparaissent sur le spectre) [114, 57].

L'équipe de P. Fischer (Stanford, USA) a sondé la structure locale d'une solution de micelles géantes CPCl/NaSal par des mesures de biréfringence, de diffusion de la lumière aux petits angles et visualisation directe de l'échantillon [44, 113]. Ce système présente une transition rhéoépaississante et des fluctuations de viscosité et de contrainte normale. Les auteurs visualisent des bandes concentriques de propriétés optiques différentes dans différentes cellules de géométries cylindriques. Ces bandes, qui correspondent d'après les auteurs à des structures induites par le cisaillement, fluctuent périodiquement simultanément aux fluctuations de viscosité. Par ailleurs, les comportements observés sont similaires

⁵Ces études ont néanmoins mis en évidence une diminution de la taille des rouleaux au cours du temps.

à ceux attendus lors du développement d'une instabilité élastique. Un couplage entre la nucléation d'une phase induite par le cisaillement et une instabilité élastique pourrait être à l'origine des résultats présentés [44, 113].

Hu et al. ont également effectué des mesures structurales locales dans une solution diluée de micelles géantes (système TTAA/NaSal) présentant des fluctuations du cisaillement à contrainte imposée [17, 55, 54]. À l'aide d'une méthode basée sur la diffusion de la lumière par une nappe laser éclairant l'entrefer, les auteurs peuvent visualiser la structure induite par le cisaillement, qui n'occupe qu'une partie de l'entrefer et est localisée près du rotor. Des mesures de vitesses locales par PIV leur permettent de plus d'avoir accès au comportement rhéologique de cette phase, qui apparaît très visqueuse. Les oscillations de viscosité enregistrées sont attribuées à des fractures et cicatrises successives de la phase induite.

On peut également mentionner l'existence de fluctuations « géantes » de la contrainte mises en évidence dans des suspensions colloïdales concentrées. À nouveau ces fluctuations sont attribuées à des oscillations structurales du fluide conduisant alternativement à une phase « fluide » et un état bloqué (« jammed ») [66].

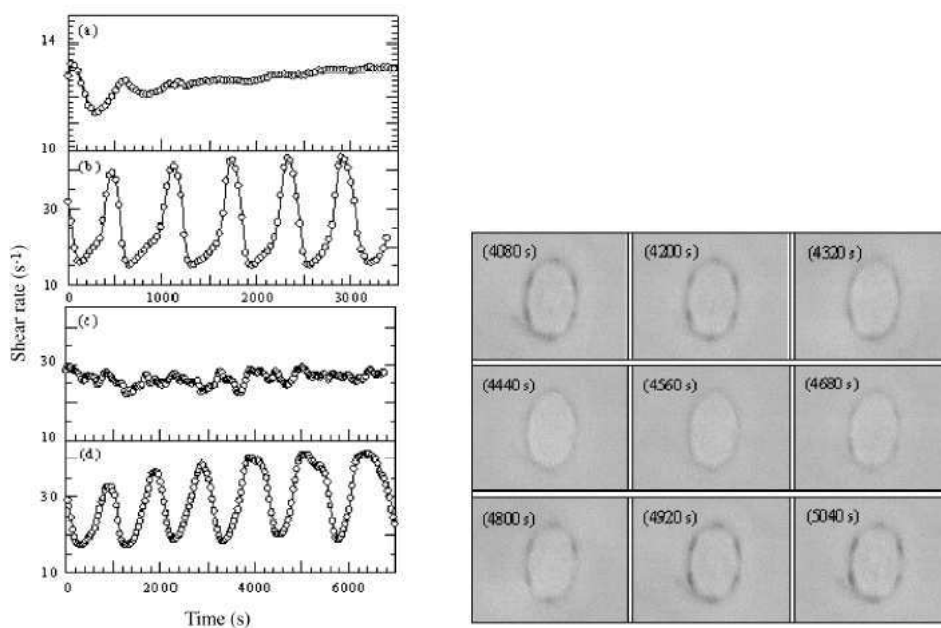


FIG. 1.5 – Oscillations de viscosité dans une phase lamellaire SDS/Octanol/NaCl/H₂O sous cisaillement. Les spectres de diffraction représentés à droite de la figure sont enregistrés simultanément aux oscillations représentées sur la figure(d) : le facteur de structure oscille en phase avec le cisaillement. La figure est tirée de la référence [114].

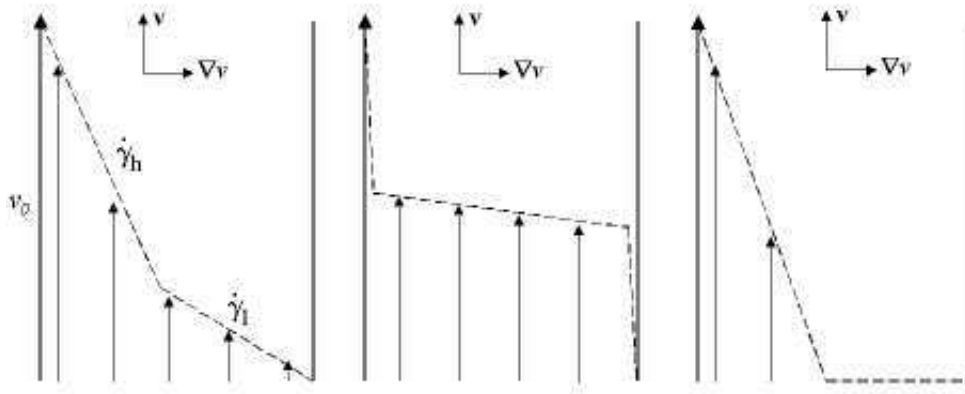


FIG. 1.6 – Exemples d’écoulements inhomogènes dans un écoulement de cisaillement. (a) « Shear-banding » : coexistence de bandes de cisaillements différents $\dot{\gamma}_h$ et $\dot{\gamma}_l$. (b) Glissement apparent lié à l’existence de couches de lubrification près des parois. (c) Transition « pâte-fluide » : coexistence d’une bande « fluide » cisailée et d’une zone non cisailée au voisinage d’une contrainte seuil.

1.3.4 Écoulements inhomogènes

Nous avons vu que les fluides complexes peuvent présenter un comportement fortement non-newtonien. Ces comportements rhéologiques particuliers trouvent leur origine dans un couplage entre la structure du fluide et ses propriétés d’écoulement. Parfois un tel couplage entraîne l’apparition d’écoulements inhomogènes : dans ce cas, des zones de viscosités différentes coexistent dans l’échantillon. Le schéma 1.6 présente trois exemples d’écoulements inhomogènes que l’on peut rencontrer dans les fluides complexes :

i) le premier exemple est caractéristique des solutions de tensioactifs. Certains de ces systèmes présentent une transition fortement rhéofluidifiante caractérisée par un plateau de contrainte sur leur courbe d’écoulement associée à la nucléation d’une bande peu visqueuse. Deux bandes coexistent alors dans l’entrefer : une bande faiblement cisailée et une bande induite par le cisaillement fortement cisailée. Cette phénoménologie est caractéristique du « shear-banding », sur lequel nous reviendrons plus longuement dans la suite de ce manuscrit.

ii) le deuxième exemple (figure 1.6(c)) concerne les matériaux dits « à seuil » qui ont un comportement essentiellement élastique aux faibles contraintes et qui s’écoulent à partir d’une contrainte seuil. Parmi ces matériaux on compte les mousses, émulsions et suspensions colloïdales concentrées, matériaux granulaires. Dans certains de ces matériaux, des écoulements inhomogènes ont été mis en évidence au voisinage de la contrainte seuil [33]. L’interprétation retenue pour ce type de comportements est celle d’une transition « pâte-fluide » discontinue entre un matériau au comportement « presque solide » et un fluide visqueux.

iii) La figure 1.6(c) représente schématiquement le phénomène de *glissement apparent*

dans les fluides complexes. L'hypothèse généralement avancée pour l'expliquer est l'existence de films de lubrification peu visqueux et d'épaisseur très faible devant les dimensions de l'échantillon [5]. Ces films de lubrification supportent un cisaillement très supérieur au cisaillement dans le volume de l'échantillon. Notons que la condition de « non-glissement » à la paroi reste valide : l'apparition de glissement apparent dans les fluides complexes repose sur une modification des propriétés rhéologiques d'une couche de fluide localisée près des parois, et diffère donc du *glissement solide*. En présence de glissement apparent aux parois, le cisaillement appliqué à l'échantillon en volume est inférieur au cisaillement mesuré par le rhéomètre, ce qui peut conduire à une erreur non négligeable sur les données rhéologiques. En outre, les films de glissement peuvent être sujets à une dynamique de type « stick-slip » qui dans certains cas mène à des instabilités de l'écoulement en volume (c'est le « spurt effect », rencontré lors de l'extrusion des polymères).

Transitions induites par le cisaillement

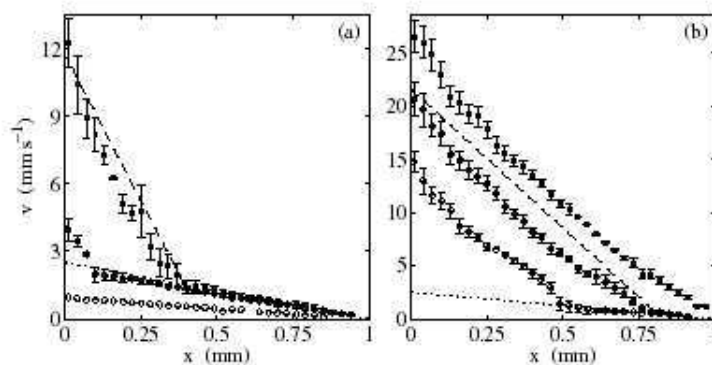


FIG. 1.7 – Profils de vitesse mesurés par DLS en mode hétérodyne à différents taux de cisaillement imposés dans une solution semi-diluée CpCl/NaSal/NaCl. La figure est extraite de la référence [99].

Les transitions induites par le cisaillement ont été particulièrement étudiées dans les phases de micelles géantes enchevêtrées (dans les régimes semi-dilués et concentrés) présentant une forte transition rhéofluidifiante.

La coexistence entre une phase isotrope et une phase présentant une structure de type nématique a tout d'abord été mise en évidence par diffraction des neutrons [106, 14, 25, 11]. Des expériences de biréfringence menées sur différents systèmes ont permis de mettre en évidence la nucléation et la croissance d'une phase présentant un ordre orientationnel supérieur [27, 25, 9, 64, 63, 36] dans une cellule de Couette sous cisaillement. Ces études ont ainsi révélé la nucléation d'une phase potentiellement peu visqueuse induite par le cisaillement près du rotor, caractérisée par un alignement des micelles cylindriques dans la direction de l'écoulement. Finalement, grâce à des méthodes de vélocimétrie basées sur la résonance magnétique nucléaire et la diffusion dynamique de la lumière en mode

hétérodyne, la coexistence de deux zones supportant des cisaillements différents a pu être mise en évidence en géométrie cône-plan [19, 20, 21] et en géométrie de Couette [42, 43, 69, 70, 99] (voir la figure 1.7). Toutefois ces travaux ont apportés de nouvelles interrogations, en mettant notamment en doute la correspondance entre la bande « alignée » observée par biréfringence et la zone fortement cisailée [42, 43].

Des bandes de cisaillement ont également pu être observées dans certains systèmes de micelles géantes présentant une transition fortement *rhéoépaississante* ; dans ce cas, la viscosité de la phase induite est supérieure à la viscosité de la phase initiale [8, 55, 17].

On trouve également quelques preuves expérimentales d'une coexistence entre des phases de structures différentes dans d'autres solutions de tensioactifs sous cisaillement. Ainsi, les auteurs de la référence [94] ont mis en évidence par diffraction des rayons X la perte de l'ordre orientationnel à longue portée dans une direction de l'espace d'une phase hexagonale de micelles cylindriques sous cisaillement : la phase résultante est une phase de micelles cylindriques alignées dans la direction de l'écoulement. Certains spectres suggèrent qu'il y a coexistence entre les deux phases dans une certaine gamme de cisaillements. On peut également mentionner les travaux d'O. Diat qui par des observations microscopiques a mis en évidence une coexistence entre des textures différentes dans une phase lamellaire cisailée : une phase d'ognons et une phase lamellaire homogène [37].

Plus récemment, J.-B. Salmon, a mis en évidence, à l'aide d'une technique de diffusion dynamique de la lumière en mode hétérodyne, la présence d'écoulements inhomogènes dans la phase lamellaire initialement étudiée par A.-S. Wunenburger [97, 101, 102, 72]. Il a ainsi montré une structuration spatiale de l'écoulement au voisinage d'une transition de « layering » entre ognons désordonnés et ognons ordonnés.

Des écoulements inhomogènes ont également été observés dans des solutions aqueuses diluées de copolymères triblocs au voisinage de la température du *point trouble* au delà de laquelle le copolymère n'est plus soluble dans l'eau [112, 108].

Matériaux à seuil

Récemment, des profils de vitesse inhomogènes ont été enregistrés par vélocimétrie NMR au voisinage de la contrainte seuil dans plusieurs systèmes concentrés incluant des suspensions de bentonite, une émulsion concentrée (en l'occurrence, une mayonnaise industrielle), une suspension de silice et une pâte granulaire (ciment) [33, 15]. Ces profils, dont quelques exemples sont représentés figure 4.1.4, sont inhomogènes et indiquent que l'écoulement est composé d'une zone de viscosité infinie et d'une bande « fluide » qui coexistent dans la cellule de mesure. D'après les auteurs, ces résultats démontrent l'occurrence d'une transition discontinue d'un état « pâteux » à viscosité infinie vers un état fluide de viscosité finie au voisinage de la contrainte seuil. Ce point sera abordé plus en détail dans le chapitre 4.

L'inhomogénéité du champ de cisaillement dans des systèmes concentrés a pu être dans certains cas mise en évidence en marquant une surface visible de l'échantillon d'un trait de peinture [74, 86]. À partir d'une contrainte critique, la marque présente une forte discontinuité ce qui suggère le développement d'une bande très cisailée dans l'échantillon.

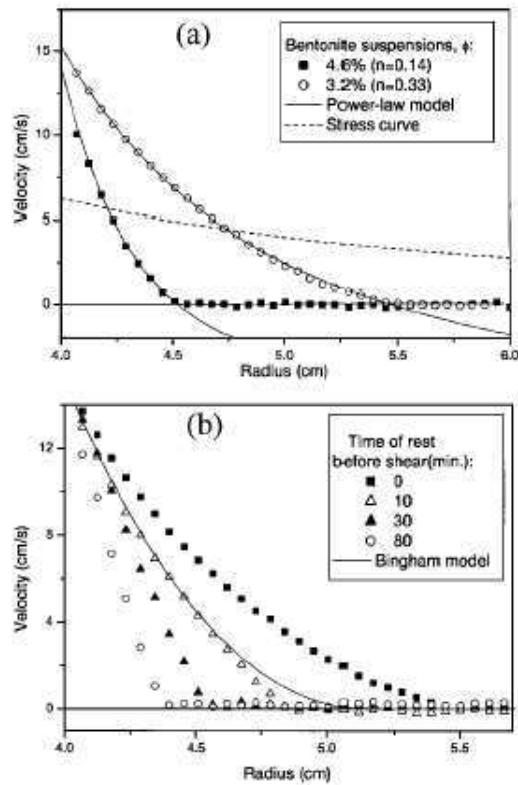


FIG. 1.8 – Profils de vitesse enregistrés dans des suspensions de Bentonite, par vélocimétrie NMR. (a) Profils de vitesse enregistrés pour deux fractions volumiques différentes $\phi = 3,2$ et 4% . (b) Profils de vitesse enregistrés après des temps de repos avant démarrage de l'expérience variables. Ces profils mettent en évidence la coexistence entre une zone à vitesse nulle et une bande cisailée. La figure est extraite de la référence [33].

Notons que cette localisation du cisaillement apparaît loin des parois et diffère donc d'un phénomène de glissement apparent.

L'apparition d'écoulements inhomogènes est dans certains cas la conséquence directe d'un couplage de l'écoulement à la concentration [81]. Dans les pâtes granulaires par exemple, la compétition entre la gravité et la resuspension des grains sous écoulement induit des profils de concentration et de vitesse inhomogènes [62].

1.3.5 Glissement apparent

Comme nous l'avons déjà mentionné, le glissement apparent dans les fluides complexes peut être interprété comme la nucléation de fines bandes peu visqueuses et donc très cisillées près des parois. Le cisaillement mesuré par le rhéomètre correspond alors au cisaillement « vrai » de l'écoulement en volume additionné de la contribution de ces films de glissement.

Le glissement apparent résulte donc d'une modification locale de la microstructure du fluide : dans les émulsions par exemple, il est généralement interprété comme une déplétion en gouttelettes au voisinage des parois [5, 98]. Quelques modèles récents montrent que le changement de forme des gouttelettes à la surface des murs peut être à l'origine d'une force qui tend à pousser les gouttelettes loin de la paroi, avec pour conséquence l'apparition d'un film de lubrification peu visqueux [78, 77].

Dans les fondus de polymères dans lesquels il n'y a pas de solvant, l'existence de glissement aux parois est moins évidente. Toutefois des oscillations de la contrainte à cisaillement fixé sont parfois observées dans ces matériaux, ce qui suggère que l'échantillon glisse puis se « colle » alternativement à la paroi : c'est le « stick-slip », ou « spurt effect ». Une signature du « stick-slip » est l'existence d'une loi constitutive entre la contrainte et le cisaillement multivaluée, caractérisée par une zone instable dans laquelle le cisaillement peut prendre différentes valeurs pour une même contrainte [24]. Cette particularité peut être interprétée théoriquement par l'existence d'une loi de glissement en fonction de la contrainte non monotone (selon laquelle pour une même contrainte appliquée, la vitesse de glissement⁶ à la paroi peut prendre plusieurs valeurs différentes) [38].

1.4 Objectifs et organisation du manuscrit

Nous avons présenté une liste non exhaustive de manifestations de l'inhomogénéité du cisaillement dans les fluides complexes. Nous avons ainsi mis en évidence la diversité des matériaux concernés par ce phénomène, ainsi que ses possibles conséquences : coexistence de bandes de viscosités différentes et glissement apparent. Nous avons également évoqué l'existence de phénomènes *dynamiques* décelés par la rhéologie classique, et qui peuvent être la signature de fluctuations du champ de vitesse local. L'origine des écoulements inhomogènes dans les fluides complexes a des causes diverses, qui pour nombre d'entre elles sont encore mal comprises. Il manque pour cela une description précise de ces écoulements.

⁶La vitesse de glissement correspond à la différence entre les vitesses du fluide à la paroi et de la paroi

La rhéologie classique, qui, comme nous l'avons vu, ne fournit qu'une description moyennée dans l'espace de l'écoulement dans l'entrefer d'une cellule, n'est pas adaptée : pour étudier les écoulements inhomogènes dans les fluides complexes, une approche locale est indispensable. Une technique résolue en temps est également nécessaire pour capturer les dynamiques locales éventuelles de ces fluides.

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier des écoulements inhomogènes à l'aide de deux techniques résolues spatialement : un dispositif de vélocimétrie par diffusion dynamique de la lumière, mis au point au cours de la thèse de J.-B. Salmon [97, 103] et un dispositif de vélocimétrie ultrasonore résolu en temps développé au cours de cette thèse avec S. Manneville [71].

Nous avons choisi d'étudier deux types de systèmes différents : une solution de micelles géantes et une émulsion concentrée. L'existence d'écoulements inhomogènes a été démontrée dans ces fluides complexes et semble lié à un mécanisme commun de *transition induite par le cisaillement* (même si nous verrons que cette dénomination est encore sujet à caution) d'une solution enchevêtrée à une phase alignée dans le cas de la solution de micelles géantes et d'un état pâteux à un état fluide pour l'émulsion concentrée. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier un phénomène à priori similaire dans deux systèmes de mésostructures très différentes.

Le choix de la solution de micelles géantes s'est porté sur un système CTAB/D₂O en régime concentré (20 % en masse), et a été motivé par les interrogations récentes apportées par les travaux de Fischer et al. sur le même système [42, 43]. Les émulsions concentrées ont été choisies pour leur compatibilité avec les techniques expérimentales utilisées.

Ce manuscrit s'articule en trois parties :

- dans le chapitre 2 nous présentons quelques dispositifs de vélocimétrie couramment employés pour mesurer des profils de vitesse dans les fluides complexes, avant de décrire le principe des dispositifs de vélocimétrie utilisés au cours de cette thèse. Nous terminons ce chapitre par une description succincte du montage de diffraction des rayons X (situé à l'ESRF, Grenoble) utilisé pour caractériser la structure sous écoulement de la phase de micelles géantes.
- le chapitre 3 concerne l'étude de la solution de micelles géantes CTAB/D₂O sous écoulement par vélocimétrie ultrasonore. Dans ce chapitre, nous mettons en évidence un comportement spatio-temporel complexe de l'écoulement local. Ces résultats apportent toutefois quelques éclaircissements sur les résultats obtenus par Fischer *et al.* L'origine des comportements dynamiques observés est discutée en fin de chapitre.
- le chapitre 4 concerne l'étude du comportement local de plusieurs émulsions concentrées à l'aide des dispositifs de DLS en mode hétérodyne et de vélocimétrie ultrasonore. Trois formulations distinctes ont été étudiées. Le comportement rhéologique local de ces émulsions est décrit et comparé. On montre ainsi une dépendance importante du comportement rhéologique des émulsions à leur formulation. Le glissement aux parois est également abordé.

Chapitre 2

Description des dispositifs expérimentaux utilisés

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier l'écoulement local d'une solution de micelles géantes et d'une émulsion concentrée.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que ces systèmes peuvent présenter un comportement fortement non-newtonien, qui trouve son origine dans un couplage entre la structure du fluide et l'écoulement, caractérisé par l'apparition d'écoulements inhomogènes.

La rhéologie classique ne permet pas de caractériser complètement l'écoulement puisqu'elle ne donne accès qu'à la contrainte *globale* appliquée au matériau et à la déformation *globale* qui en résulte, à partir du couple Γ appliqué à l'axe du rotor et de la vitesse de rotation du mobile Ω mesurés par le rhéomètre dans le cas d'une géométrie de Couette. Des mesures locales sont alors nécessaires. Dans les systèmes étudiés au cours de cette thèse, les écoulements inhomogènes sont constitués de bandes supportant des cisaillements différents. Nous cherchons donc à mesurer le *cisaillement local* dans l'entrefer de la cellule. L'enregistrement de vitesses locales au sein de l'entrefer de la cellule rhéologique va nous permettre d'avoir accès à cette variable.

Pour fournir une information locale suffisante, le dispositif de vélocimétrie choisi doit permettre l'enregistrement d'un profil de vitesse d'au moins une vingtaine de points dans un entrefer d'épaisseur minimale $e = 1$ mm, ce qui fixe la résolution spatiale recherchée à $50 \mu\text{m}$. De plus, des dynamiques de l'ordre de quelques dizaines de secondes ont été mises en évidence dans certains systèmes de micelles géantes [42, 43]. Afin de résoudre ces dynamiques, il faut pouvoir enregistrer un profil de vitesse complet environ toutes les secondes. Enfin, la technique se doit d'être non intrusive, c'est à dire qu'elle ne doit pas modifier la structure locale du fluide. Dans la première partie de ce chapitre, nous passons en revue les techniques de vélocimétrie existantes, puis nous détaillons le principe des deux dispositifs retenus pour enregistrer des vitesses locales dans nos systèmes.

D'autre part, afin de mieux comprendre le comportement du fluide sous écoulement, nous avons réalisé des mesures de structure locales par diffraction des rayons X à l'ESRF (Grenoble, France). Le dispositif de mesure est présenté dans la deuxième partie de ce chapitre.

2.1 Avantages et limites des dispositifs de vélocimétrie existants

Dans la suite nous allons présenter trois techniques de vélocimétrie appliquées à l'étude de la rhéologie locale de fluides complexes : l'imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire, l'Imagerie par Suivi de Particules et la Diffusion Dynamique de la lumière en mode hétérodyne. Au cours de cette thèse, le dispositif de vélocimétrie par Diffusion Dynamique de la lumière en mode hétérodyne mis en place au cours de la thèse de J.-B. Salmon [103] a été utilisé pour étudier l'écoulement d'émulsions concentrées (voir le chapitre 4).

2.1.1 L'imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Cette technique permet d'imager les champs de vitesse dans des fluides complexes cisailés. Elle a été utilisée par l'équipe de Callaghan (Université de Massey, Palmerston North, Nouvelle Zélande) pour étudier les solutions de micelles géantes sous écoulement [24, 42, 19].

Description de la technique La vélocimétrie RMN est une technique non intrusive qui permet d'imager le champ de vitesse dans un échantillon. Elle a notamment été utilisée pour étudier les écoulements dans les solutions de micelles géantes [24, 70, 21] et les systèmes concentrés [33, 15, 48]. En fonction de l'approche choisie pour traiter les données brutes, il est possible de privilégier la résolution spatiale du dispositif (on construit alors une image du champ de vitesse) ou la rapidité d'acquisition (dans ce cas on enregistre un profil de vitesse) :

- en privilégiant la résolution spatiale, on peut résoudre des vitesses jusqu'à $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un pixel de 10 à 30 μm de côté, mais le temps d'acquisition d'une image du champ de vitesse est d'environ 1 heure. C'est avec cette méthode que l'équipe de Callaghan a mis en évidence pour la première fois la coexistence entre des zones de cisaillements différents dans le système CPCI/NaSal 100mM/60mM en géométries de Couette, cône-plan et dans une conduite [69, 70, 19]. Si la technique d'imagerie RMN se révèle inadaptée à l'étude de la dynamique des écoulements, elle permet néanmoins d'estimer les fluctuations du champ de vitesse à partir de la largeur de la distribution des probabilités des vitesses mesurées. Dans la plupart des systèmes micellaires étudiés, ces fluctuations sont non négligeables [70, 20, 43]. Elles sont plus particulièrement analysées dans la référence [53] mais le dispositif RMN ne donne qu'une estimation large de leurs temps caractéristiques (de 50 ms à 4 heures).
- en choisissant de n'enregistrer qu'un profil de vitesse avec une résolution spatiale réduite, on peut considérablement accélérer le temps d'acquisition des données RMN. L'équipe de Callaghan accède ainsi à une résolution temporelle de 1 s [67], pour une résolution spatiale de 200 μm . L'équipe de Coussot *et al.*, qui a étudié des systèmes concentrés à l'aide d'un dispositif RMN, accède à une résolution temporelle de 10 à

100 s avec une résolution spatiale d'approximativement $500 \mu\text{m}$.

Simultanément à l'enregistrement des vitesses locales, l'équipe de Callaghan a par ailleurs réalisé une étude structurale du système concentré CTAB/D₂O par spectroscopie RMN du deutérium. La possibilité de comparer les structure et rhéologie locales d'un fluide complexe sous écoulement constitue un avantage non négligeable de cette technique.

Cette technique possède également quelques limitations, à commencer par son coût. Il est de plus impossible d'enregistrer simultanément les données rhéologiques globales et les vitesses locales : en effet, un capteur de force métallique ne peut être ajouté au dispositif RMN.

2.1.2 Vélocimétrie par images de particules (« Particle Imaging Velocimetry » PIV)

Cette technique consiste à déterminer le champ de vitesse dans un fluide sous écoulement en filmant des particules réfléchissantes ou fluorescentes introduites dans l'échantillon. Une limitation majeure de la PIV est qu'elle ne s'applique qu'aux matériaux transparents. Elle a été par exemple appliquée à l'étude de pâtes granulaires transparentes [62], de suspensions concentrées de sphères molles [78] et de solutions de micelles géantes [54].

2.1.3 La vélocimétrie par diffusion dynamique de la lumière

Une expérience de diffusion de la lumière consiste à éclairer un échantillon avec un faisceau laser monochromatique puis à mesurer le champ diffusé par l'intermédiaire d'un détecteur situé à un angle θ par rapport au rayon transmis. L'intersection entre le faisceau incident et le faisceau diffusé définit un volume V appelé volume diffusant. La mesure de vitesses locales par diffusion de la lumière en mode hétérodyne est basée sur la détection de la fréquence Doppler associée au mouvement des diffuseurs dans le volume diffusant V .

Dans une expérience classique de diffusion de la lumière en mode hétérodyne, la lumière diffusée à un angle θ par l'échantillon étudié interfère avec un faisceau de référence (tandis qu'en mode homodyne, on ne considère que le signal diffusé). Cette technique a été appliquée à l'étude des fluides complexes au cours de la thèse de J.-B. Salmon (CRPP, Bordeaux, France)[97]. L'originalité du dispositif mis en place par Salmon *et al.* réside dans l'utilisation de fibres optiques qui permettent une grande flexibilité quant au choix de l'angle de diffusion, tout en gardant de bonnes conditions pour l'hétérodynage. De plus, cette technique permet de combiner l'acquisition des données rhéologiques classiques et les mesures de profils de vitesse.

Ce dispositif a permis de valider l'image de nucléation et croissance d'une bande fortement cisailée le long du plateau de contrainte dans une solution semi-diluée de micelles géantes (CPCl/NaSal dans de l'eau salée, $\phi = 6\%$) [99]. Des profils de vitesse enregistrés dans une émulsion concentrée simultanément à la rhéologie globale ont également permis de déterminer la rhéologie locale d'un tel système. Cette étude a par ailleurs fait l'objet de mon stage de DEA [98]. Enfin, J.-B. Salmon a, au cours de sa thèse, caractérisé l'écoulement d'une phase lamellaire au voisinage d'une transition de feuilletage et mis en évidence

à l'aide du dispositif de vélocimétrie par DLS une structuration spatiale de l'écoulement en bandes de cisaillements différents [101]. La dynamique de ces bandes de cisaillement a également pu être caractérisée grâce à ce dispositif. [102].

La résolution spatiale accessible est limitée par la taille du volume diffusant c le long de l'axe x . Dans la thèse de J.-B. Salmon, cette dernière est estimée à $c \simeq 50 \mu\text{m}$ pour un angle de diffusion de l'ordre de 60° , ce qui est largement suffisant pour résoudre des profils de vitesse dans de petits entrefers (de $500 \mu\text{m}$ à 1 mm). Cependant une limitation importante de ce dispositif est sa faible résolution temporelle. En effet une mesure correcte des fonctions de corrélation homodynes et hétérodynes nécessite un temps d'acquisition de l'ordre de 5 s . Notons que pour des fluides fortement diffusants, soit pour un nombre de photons collectés par seconde $> 30 \cdot 10^3$, le temps d'acquisition peut se limiter à 1 s . Les dynamiques plus rapides que la dizaine de secondes ne pourront en général pas être résolues avec un tel dispositif. De plus l'enregistrement d'un profil de vitesse nécessite le déplacement de la table mécanique, qui dure environ 1 s par point. Un profil de vitesse de 30 points est mesuré dans le meilleur des cas en 1 minute.

2.2 Principe des mesures de vitesse par diffusion dynamique de la lumière en mode hétérodyne

Ce dispositif a été décrit dans la thèse de J.-B. Salmon [97] et dans la référence [103]. Nous en rappelons succinctement le principe.

2.2.1 Principe général

En géométrie hétérodyne, la lumière diffusée à un angle θ par l'échantillon étudié interfère avec un faisceau de référence. Le signal résultant de l'interférence est envoyé vers un tube photomultiplicateur et un corrélateur électronique calcule la fonction d'autocorrélation de l'intensité $C(\tau)$. Dans un écoulement de cisaillement, on peut montrer que la fonction d'autocorrélation $C(\tau)$ est une fonction oscillante de τ modulée par une enveloppe décroissante. La fréquence des oscillations de $C(\tau)$ est exactement le décalage Doppler $\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}$, où \mathbf{q} est le vecteur d'onde de diffusion et \mathbf{v} la vitesse locale moyennée sur la taille du volume diffusant. Le vecteur d'onde de diffusion \mathbf{q} est défini par $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d$ où $\|\mathbf{k}_i\| = \|\mathbf{k}_d\| = 2\pi/\lambda$ et les directions de \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_d sont respectivement les directions du faisceau incident et du faisceau diffusé de longueur d'onde λ . Une fonction d'autocorrélation hétérodyne typique est montrée figure 2.2. La période des oscillations est déterminée à partir des annulations de $C(\tau)$.

2.2.2 Description du dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé est représenté sur le schéma de la figure 2.1. Il s'agit d'un montage de diffusion hétérodyne classique monté autour d'un rhéomètre. Le rhéomètre est équipé d'une cellule de Couette thermostatée en plexiglas transparent. L'optique

2.2. Principe des mesures de vitesse par diffusion dynamique de la lumière en mode hétérodyne 37

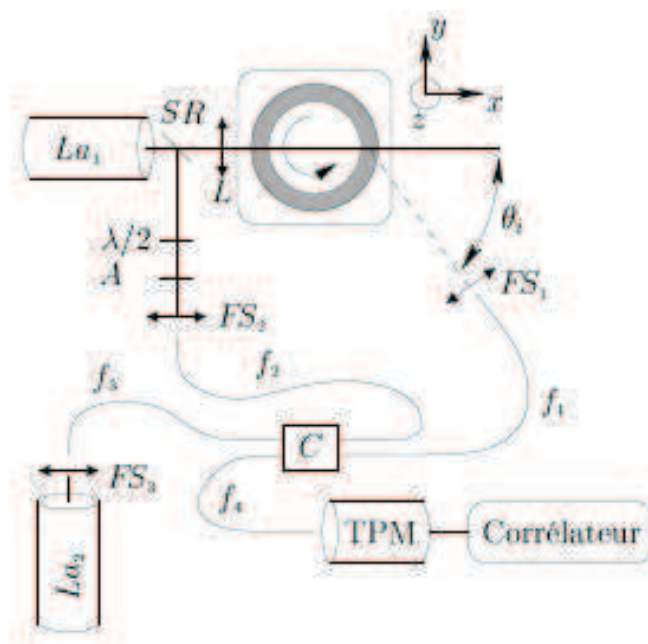


FIG. 2.1 – Montage de diffusion dynamique de la lumière en mode hétérodyne dans un écoulement de Couette. Figure extraite de la référence [97].

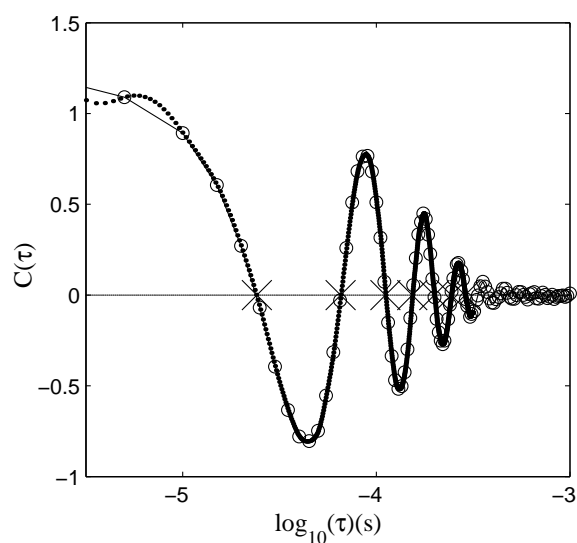


FIG. 2.2 – Fonction de corrélation hétérodyne obtenue sur une suspension de latex cisailée à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. Les cercles (\circ) sont les données expérimentales calculées par le corrélateur. Les pointillés représentent l'interpolation des données expérimentales sur une gamme de temps échantillonnée plus précisément. Les annulations de la fonction d'interpolation (indiquées par des croix (\times)) permettent de définir la fréquence des oscillations.

de détection sélectionne un volume diffusant V situé dans l'entrefer de la cellule de Couette. Le rhéomètre est placé sur une table mécanique contrôlée par ordinateur. Les déplacements de la table dans les trois directions de l'espace permettent de déplacer V dans l'entrefer de la cellule de Couette. L'onde lumineuse issue du laser arrive d'abord sur une lame semi-réfléchissante (SR) appelée séparatrice qui donne naissance à deux signaux lumineux : l'onde (1) traverse la séparatrice et est ensuite focalisée au sein de l'entrefer par une lentille L (focale $f = 10$ cm). Le signal diffusé à un angle θ_i (signal homodyne) est détecté en sortie de cellule par un filtre spatial FS_1 couplé à une fibre optique monomode notée f_1 . Le filtre spatial est composé d'un objectif de microscope monté sur un dispositif de réglage micrométrique, et concentre l'onde diffusée dans la fibre optique. L'onde (2) est réfléchiée sur la séparatrice (signal hétérodyne) et est ensuite focalisée grâce à un filtre spatial FS_2 sur une fibre optique monomode f_2 .

L'interférence des deux signaux est réalisée dans un coupleur de fibres monomodes (C). Afin de maximiser l'interférence entre l'onde (1) et l'onde (2), une lame $\lambda/2$ (notée L_2) est positionnée sur le trajet de l'onde (2). Elle permet de choisir une direction de polarisation de l'onde parallèle à celle de l'onde diffusée. Deux atténuateurs A_1 et A_2 sont placés sur les trajets des ondes (1) et (2) afin d'éviter un trop fort éclairage du tube photomultiplicateur. Un second laser La_2 (He-Ne, 10 mW) couplé à un filtre spatial FS_3 et une fibre f_3 permet de visualiser le volume diffusant défini par l'intersection entre le faisceau incident et le faisceau diffusé.

2.2.3 Calibration

La calibration du montage consiste à établir les positions exactes de la table mécanique correspondant au rotor et au stator. Elle est effectuée avec des suspensions de latex cisailées dont l'indice de réfraction est identique à celui des échantillons à traiter. Une suspension de latex étant un fluide newtonien, son profil de vitesse en géométrie de Couette est presque linéaire et sa vitesse au stator est nulle. On trouve facilement la position du stator par ajustement linéaire. La détermination de la position du rotor nécessite de prendre en compte les effets de réfraction liés à la courbure de la cellule, qui dépendent de l'angle de diffusion θ_i . Il est donc nécessaire de déterminer précisément la valeur de cet angle, dont la mesure directe est délicate et imprécise. Pour cela, lors du traitement des données brutes, on définit la valeur de θ_i permettant d'obtenir un profil expérimental identique au profil théorique attendu pour un fluide newtonien. On peut alors déterminer précisément la position du rotor.

2.3 Vélométrie ultrasonore en géométrie de Couette

2.3.1 Utilisation des ultrasons pour caractériser des écoulements

Depuis les années 50, les techniques d'imagerie ultrasonore se sont considérablement développées, notamment dans le domaine biomédical. L'intérêt des ondes ultrasonores est

tout d'abord qu'elles sont susceptibles de se propager profondément dans les milieux optiquement opaques. De plus, la phase des ondes acoustiques est très facilement accessible via l'utilisation de transducteurs piezoélectriques. Lorsqu'une onde ultrasonore pénètre dans un milieu, elle est susceptible d'être diffusée en présence d'inhomogénéités de compressibilité et/ou de densité. Si ces inhomogénéités bougent, leur déplacement induit un décalage Doppler de la fréquence de l'onde diffusée. Les premiers systèmes utilisés pour mesurer des vitesses d'écoulement du sang étaient basés sur la détermination de ce décalage Doppler d'une onde ultrasonore monochromatique induit par le déplacement des globules rouges utilisés comme diffuseurs [56]. Cependant de tels systèmes donnent accès à une valeur moyenne des vitesses d'écoulement et ne permettent pas de mesurer des profils de vitesse résolus spatialement. En effet l'utilisation d'une onde « continue », si elle permet une bonne estimation du décalage de fréquence Doppler et donc de la vitesse moyenne de l'écoulement, ne permet pas de connaître les temps d'arrivée des échos reçus. Or, comme expliqué par la suite, la position des diffuseurs dans l'écoulement et donc l'information spatiale est reliée à ces temps d'arrivée.

Pour mesurer des profils de vitesse, la solution est d'utiliser des ondes ultrasonores très courtes (*impulsions* ultrasonores). En effet, lorsqu'une *impulsion* ultrasonore traverse un milieu diffusant, les échos rétrodiffusés peuvent être enregistrés par le même transducteur. Dans l'hypothèse de diffusion simple, les temps d'arrivées t_k des échos peuvent être reliés à la position des diffuseurs y_k le long de l'axe acoustique y par la relation $y_k = c_0 t_k / 2$, où c_0 est la vitesse du son dans le milieu considéré et le facteur 2 découle de l'aller-retour effectué par l'onde du transducteur au diffuseur numéro k . C'est le principe de l'échographie. Pour mesurer des vitesses, l'idée est de suivre les positions des diffuseurs au travers de l'évolution des signaux rétro-diffusés ; entre 2 impulsions successives, les échos seront décalés en temps et ce décalage temporel δt_k peut être relié à un décalage spatial des diffuseurs δy_k . Cette technique est appelée vélocimétrie ultrasonore Doppler dans la littérature (« Ultrasonic Doppler Velocimetry »), à tort puisque l'effet Doppler n'intervient pas dans l'estimation des vitesses. Elle a été appliquée à des problèmes d'hydrodynamique classique [115, 84, 18]. Dans ce cas, comme le fluide est homogène, il doit êtreensemencé à l'aide d'agents de contraste acoustique. Ces diffuseurs sont supposés suivre l'écoulement comme des traceurs Lagrangiens. Des études rhéologiques « en ligne » sur des suspensions concentrées dans des conduites utilisent également cette technique [83]. Dans ce type de systèmes, le signal enregistré par le transducteur résulte des interférences des différentes ondes rétro-diffusées. Un tel signal est appelé *speckle ultrasonore*. Différents algorithmes permettent alors de déterminer le décalage entre deux signaux de speckles enregistrés après deux impulsions successives.

2.3.2 Description du montage de vélocimétrie ultrasonore en géométrie de Couette

La technique a été au cours de cette thèse adaptée aux fluides complexes cisailés dans une cellule de Couette d'entrefer $e = 1$ mm. Pour avoir suffisamment d'information sur

l'écoulement local, la résolution spatiale du dispositif doit être d'au plus $50 \mu\text{m}$, ce qui permet d'enregistrer des profils de vitesse d'une vingtaine de points. La résolution du dispositif est, comme nous le verrons plus loin, fixée par la longueur d'onde λ de l'onde ultrasonore. La fréquence des ultrasons générés par le transducteur doit donc être au minimum de $f = c_0/\lambda \simeq 30 \text{ MHz}$ pour une vitesse du son typique $c_0 \simeq 1500 \text{ m.s}^{-1}$. Notons toutefois qu'une onde ultrasonore se propageant dans un milieu est atténuée à cause des effets de l'absorption et de la diffusion, et que cette atténuation augmente rapidement avec la fréquence de l'onde. Le choix de la fréquence des ultrasons fait donc l'objet d'un compromis entre la résolution spatiale voulue et l'atténuation dans le fluide considéré. Pour étudier des fluides complexes dans un entrefer de 1 mm , nous avons choisi d'utiliser une fréquence de 36 MHz .

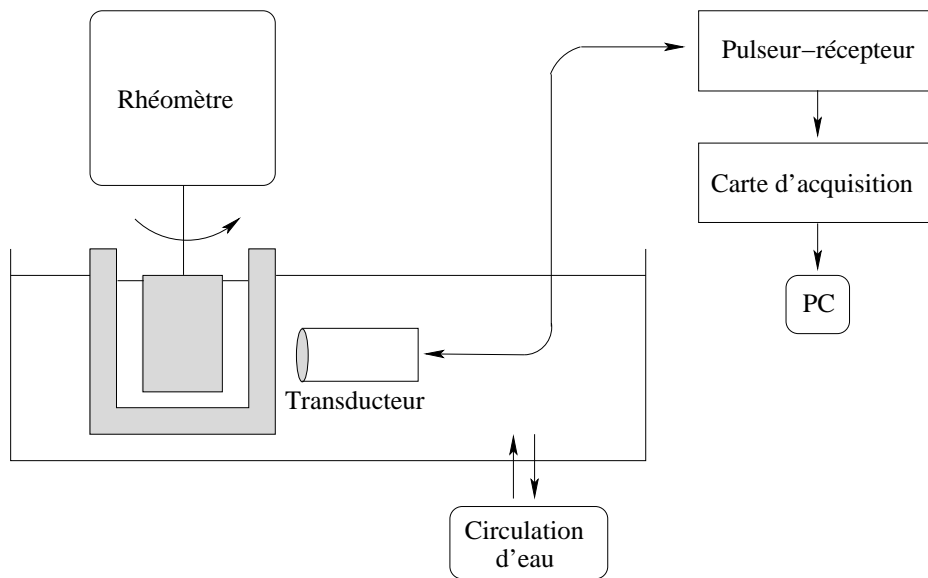


FIG. 2.3 – Représentation schématique du montage expérimental de vélocimétrie ultrasonore.

La figure 2.3 est un schéma du dispositif expérimental. Les impulsions ultrasonores sont générées par un transducteur piezo-polymère PVDF à immersion de fréquence centrale $f = 36 \text{ MHz}$ (Panametrics PI 50-2). Les signaux sont focalisés à 11.6 mm de la membrane du transducteur et la profondeur de champ est d'environ 1 mm . Un pulseur-récepteur contrôle le transducteur (Panametrics 5900PR) et la fréquence de répétition des impulsions peut être variée entre 0 et 20 MHz . Comme nous le verrons plus loin, il sera dans certains cas préférable d'émettre les impulsions sous forme de salves séparées d'un laps de temps choisi. Cela ne peut être réalisé avec notre pulseur dont la fréquence d'émission est forcément régulière. Pour cette raison, un générateur basse fréquence est utilisé comme « déclencheur » pour le pulseur. Les signaux rétro-diffusés sont échantillonnés à une fréquence de 500 MHz , stockés sur une carte d'acquisition PCI de mémoire 8 Mb (Acquiris DP235) puis transférés sur l'ordinateur pour le traitement des données.

L'échantillon est placé dans une cellule de Couette en plexiglas elle-même immergée dans une cuve d'eau thermostatée. La température y est maintenue constante à $\pm 0,1$ °C grâce à une circulation d'eau. Un rhéomètre à contrainte imposée (TA Instruments, AR 1000) contrôle la rotation du cylindre mobile. L'épaisseur du stator est de 2 mm partout excepté pour une petite fenêtre rectangulaire où l'épaisseur n'est plus que de 0,5 mm de façon à limiter l'atténuation des ultrasons dans le plexiglas (figure 2.4).

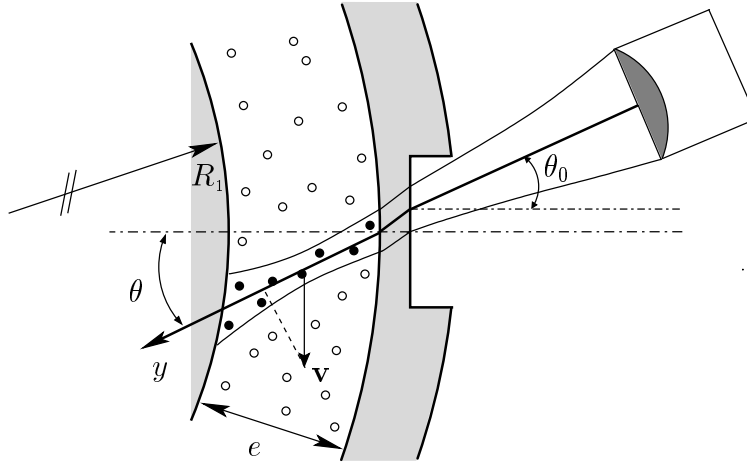


FIG. 2.4 – Dispositif expérimental de vélocimétrie de speckle ultrasonore en géométrie de Couette. Les zones grises représentent les parois en plexiglas, les cercles dans l'entrefer symbolisent les diffuseurs.

La position du transducteur est choisie de sorte que les impulsions ultrasonores soient incidentes à la cellule de Couette avec un angle θ_0 par rapport à la normale à la fenêtre. Notons dès à présent que ce dispositif ne mesure pas directement la vitesse des diffuseurs dans l'entrefer mais la projection de cette vitesse le long de l'axe ultrasonore y . Ainsi l'angle d'incidence θ_0 est non nul de manière à récupérer des projections des vitesses des diffuseurs sur l'axe y non nulles. Sa valeur est fixée par l'utilisateur de manière à minimiser les échos fixes issus des réflexions des ondes ultrasonores sur les interfaces eau-plexiglas et plexiglas-fluide susceptibles de se superposer au speckle ultrasonore enregistré dans l'entrefer. Ajoutons que plus l'angle d'incidence est grand, plus l'épaisseur de plexiglas traversée par les ultrasons augmente. En pratique, la valeur de l'angle θ_0 est comprise entre 10 et 20°, ce qui permet à la fois d'éviter l'apparition des échos fixes dans l'entrefer et de limiter l'atténuation du signal (voir la figure 2.4).

L'angle d'incidence des impulsions ultrasonores à leur entrée dans l'échantillon est noté θ . Il diffère de l'angle θ_0 imposé par l'utilisateur à cause des effets de réfraction liés à la présence des différentes interfaces eau-plexiglas et plexiglas-échantillon. Une procédure de calibration sur un fluide newtonien est donc nécessaire pour déterminer la valeur de l'angle θ et sera détaillée par la suite. La distance du transducteur à la cellule de Couette est choisie de manière à focaliser les impulsions ultrasonores dans l'entrefer. Lorsque cette

condition est vérifiée, l'intensité des signaux rétro-diffusés est maximale. Dans les systèmes étudiés, l'intensité du signal enregistré est typiquement comprise entre 50 et 200 mV pour un niveau de bruit de 20 mV.

Lorsqu'une onde ultrasonore pénètre dans l'entrefer, elle est diffusée par les inhomogénéités de densité et/ou compression présentes dans l'échantillon. Dans les systèmes que nous avons étudiés, ces diffuseurs sont ajoutés artificiellement. La durée totale du trajet aller-retour du signal ultrasonore dans l'entrefer est de $15 \mu\text{s}$, ce qui correspond au temps d'arrivée de l'écho du rotor.

La figure 2.5 représente un signal rétro-diffusé enregistré dans une solution de sphères de polystyrène concentrée à 1% en masse.

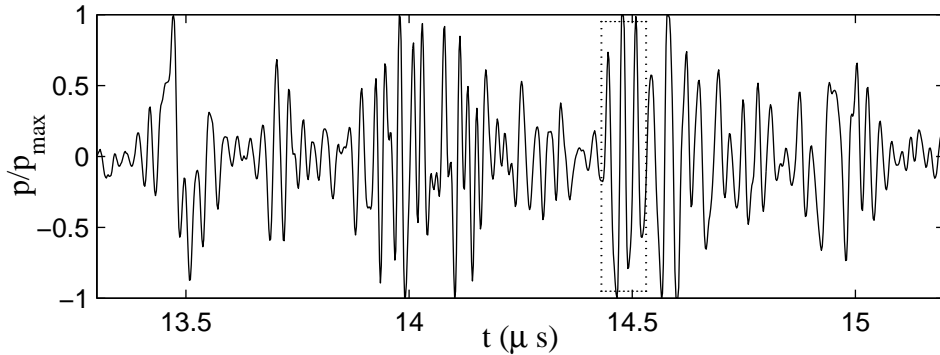


FIG. 2.5 – Signal de speckle ultrasonore typique enregistré dans une solution de latex synthétisés au laboratoire concentrée à 1% en masse. La tension enregistrée est normalisée par sa valeur maximale et on a $V/V_{max} = p/p_{max}$. Le rectangle en pointillés est la fenêtre temporelle considérée figures 2.6 et 2.7.

Les échos normalisés par leur amplitude maximale sont représentés en fonction du temps d'arrivée sur le transducteur t . La tension V mesurée par le transducteur est normalisée par sa valeur maximale V_{max} et on a $p/p_{max} = V/V_{max}$, où p est la pression sur la membrane du transducteur et p_{max} la pression maximale enregistrée. Un signal rétro-diffusé complet est typiquement constitué de 1000 points, ce qui avec un taux d'échantillonnage de la carte d'acquisition de 500 MHz correspond à un temps de transit dans l'entrefer d'environ $2 \mu\text{s}$. Ce temps de transit varie évidemment en fonction de la vitesse du son dans l'échantillon. Il est intéressant d'inclure les échos du rotor et du stator dans le signal enregistré afin de faciliter la localisation des deux parois. Notons que la fréquence du signal reçu reste similaire à la fréquence centrale de l'impulsion émise, soit 36 MHz.

2.3.3 Analyse des données de vélocimétrie de speckle ultrasonore

Choix des diffuseurs

L'hypothèse de travail essentielle pour analyser les données de speckle ultrasonore est celle d'une diffusion simple. Il est donc important de contrôler la quantité et les propriétés acoustiques des diffuseurs pour éviter la diffusion multiple. Tous les systèmes étudiés sont transparents aux ultrasons et ensemencés avec une quantité contrôlée de diffuseurs aux propriétés adéquates. Dans l'approximation de Rayleigh, (c'est à dire lorsque la taille du diffuseur est petite en comparaison de la longueur d'onde), les trois paramètres gouvernant les propriétés des diffuseurs sont leur densité, leur compressibilité et leur diamètre. Le choix des diffuseurs est délicat : ceux-ci doivent d'une part permettre de diffuser efficacement les ultrasons à 36 MHz afin que le signal diffusé soit assez intense. D'autre part leur capacité à diffuser les ultrasons haute-fréquence doit être assez faible pour éviter toute diffusion multiple. De plus leur densité doit être similaire à celle du fluide étudié afin qu'ils suivent l'écoulement comme des traceurs lagrangiens. En fonction des systèmes étudiés, deux types de diffuseurs ont été utilisés au cours de cette thèse :

- des sphères de polystyrène de diamètre compris entre 3 et 10 μm synthétisées au laboratoire par A. Colin suivant les indications présentées dans les références [39, 111].
- des billes de verre creuses de diamètre compris entre 11 et 40 μm (Sphericel, Potters).

Ces diffuseurs diffusent efficacement les ultrasons à 36 MHz ; toutefois, leurs densité et compressibilité sont telles qu'aucune diffusion multiple n'apparaît lorsqu'ils sont dilués à 1% en masse dans l'eau.

Principe de la vélocimétrie de speckle ultrasonore

Dans l'hypothèse d'une *diffusion simple*, on peut postuler que le signal reçu entre les temps t et $t + \Delta t$ est l'interférence des échos émis par les diffuseurs localisés entre y et $y + \Delta y$ où $y = c_0 t/2$ et $\Delta y = c_0 \Delta t/2$, y étant la position du diffuseur le long de l'axe acoustique. C'est le principe de l'*échographie*, qui n'est valable que dans le cas où il n'y a aucune diffusion multiple.

Lorsque le fluide étudié est cisailé, les diffuseurs bougent ce qui induit un « décalage » des signaux de speckle enregistrés au cours du temps. La figure 2.6 est un zoom sur trois périodes acoustiques de deux signaux de speckle séparés de $\delta T = 0,25$ ms et enregistrés dans une suspension de latex concentrée à 1% en masse et cisailée à $\dot{\gamma} = 50$ s⁻¹. Les signaux sont décalés de $\delta t = 2,8$ ns ce qui correspond à un décalage spatial des diffuseurs $\delta y = c_0 \delta t/2 \simeq 2$ μm (pour $c_0 = 1500$ mms⁻¹). On en déduit la vitesse moyenne des diffuseurs projetée le long de l'axe acoustique $v_y = \delta y/\delta T \simeq 8$ mm s⁻¹. v_y correspond à la vitesse moyenne des diffuseurs localisés entre y et $y + \Delta y$. On peut ainsi retrouver la vitesse moyenne des diffuseurs localisés à différentes positions dans l'entrefeuille à partir des décalages temporels entre deux signaux de speckle détectés pour différents temps d'arrivée t .

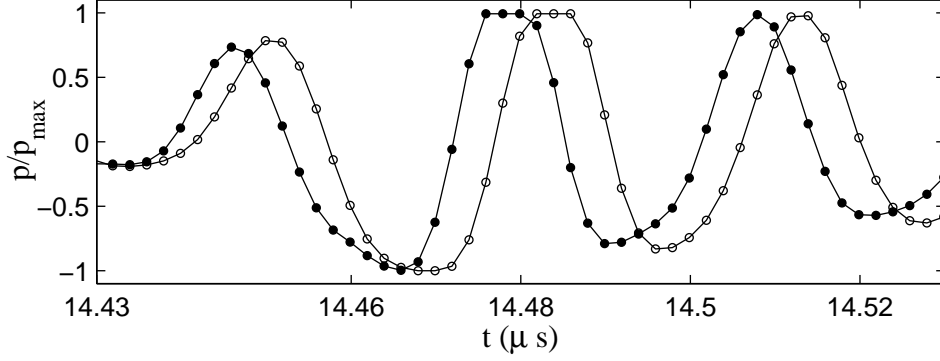


FIG. 2.6 – Zoom sur la fenêtre temporelle représentée figure 2.5. Les cercles noirs correspondent au signal p_T enregistré après émission d'une impulsion au temps T .

Algorithme d'inter-corrélation

Afin de déterminer le décalage temporel entre deux signaux de speckle consécutifs p_T et $p_{T+\delta T}$ enregistrés après l'émission de deux impulsions aux temps T et $T + \delta T$, on inter-corrèle ces signaux sur de petits intervalles de temps d'arrivée de largeur Δt . La largeur de ces fenêtres temporelles est de 4 périodes acoustiques $t_{ac} = 1/f$ soit environ $0,11 \mu s$. Le coefficient d'inter-corrélation est défini par :

$$C_k(\tau) = \sum_{t' \in [t_k - \Delta t/2; t_k + \Delta t/2]} p_T(t') p_{T+\delta T}(t' + \tau) \quad (2.1)$$

où la k^{ieme} fenêtre temporelle est centrée autour de $t_k = t_s + k\Delta t/2$ et t_s est le temps d'arrivée de l'écho du stator. A chaque temps t_k correspondant au centre d'une fenêtre temporelle on associe un coefficient d'inter-corrélation $C_k(\tau)$. Par la suite les t_k seront convertis en profondeurs y_k le long de l'axe ultrasonore suivant $y_k = c_0(t_k - t_s)/2$. Les fenêtres temporelles correspondent à des tranches de largeur $\Delta y = c_0/(2\Delta t) = 2\lambda \simeq 80 \mu m$ séparées de $\Delta y/2 \simeq 40 \mu m$.

Afin de déterminer précisément la valeur de τ correspondant au maximum du coefficient d'inter-corrélation $C_k(\tau)$, on interpole $C_k(\tau)$ par une parabole (voir figure 2.7). Le décalage entre les deux signaux de speckle δt est égal à la valeur de τ maximisant l'interpolation parabolique :

$$\tilde{C}_k(\delta t) = \max(\tilde{C}_k(\tau)), \quad (2.2)$$

où \tilde{C}_k est l'interpolation parabolique de C_k . δt dépend à la fois de la position t_k de la fenêtre temporelle et du temps T pour lequel l'inter-corrélation est réalisée.

Les décalages temporels δt sont finalement convertis en vitesses par :

$$v_y(y_k, T) = \frac{c_0}{2} \frac{\delta t(t_k, T)}{\delta T}, \quad (2.3)$$

où

$$y_k = c_0(t_k - t_s)/2 \quad (2.4)$$

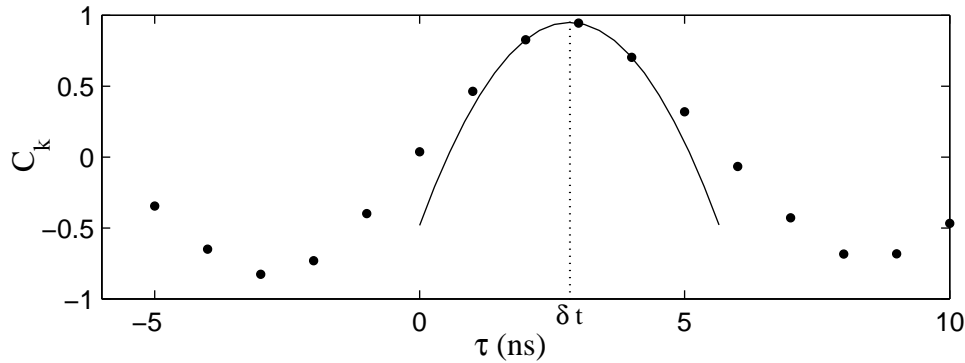


FIG. 2.7 – Fonction de corrélation $C_k(\tau)$ calculée à partir de l'équation 3.20 appliquée aux deux signaux représentés figure 2.6 (•). La ligne est l'interpolation parabolique $\tilde{C}_k(\tau)$ et la ligne en pointillés indique la position $\delta t \simeq 2,8$ ns du maximum de \tilde{C}_k .

est la position au centre de la fenêtre. L'origine $y = 0$ correspond à l'interface entre le stator et l'échantillon. L'équation 2.3 nous donne donc la vitesse des diffuseurs projetée sur l'axe ultrasonore v_y en fonction de la position dans l'entrefer y_k et du temps T .

Résolution du dispositif

Résolution spatiale La résolution spatiale du dispositif le long de l'axe acoustique est fixée par la longueur d'onde des ultrasons puisqu'une vitesse est déterminée tous les λ . Elle est donc égale à $40 \mu\text{m}$ pour une vitesse du son $c_0 = 1500 \text{ m.s}^{-1}$ et lorsque l'absorption dans le milieu n'est pas trop importante. La taille du faisceau ultrasonore focalisé fixe la résolution spatiale dans les deux autres directions de l'espace. Les spécifications du transducteur utilisé indiquent des dimensions du faisceau au niveau de la tâche focale de $30 \mu\text{m}$ (dimension axiale) sur $65 \mu\text{m}$ (dimension latérale).

Résolution temporelle L'acquisition d'un profil de vitesse complet par inter-corrélation de deux signaux rétro-diffusés successifs est en principe possible. La résolution temporelle du dispositif est alors donnée par δT fixé par la fréquence de répétition du pulseur. Cependant en pratique le speckle ultrasonore n'est jamais uniforme : des interférences destructives et la répartition des diffuseurs font que les échos issus d'une position donnée dans l'entrefer sont parfois trop faibles pour être correctement analysés (voir par exemple sur la figure 2.5 les zones localisées au voisinage de $t = 13.6$ et $14.4 \mu\text{s}$). Les fenêtres temporelles pour lesquelles le signal n'atteint pas un seuil que l'on fixe typiquement à 20 % de l'amplitude maximale du signal sont donc éliminées. Pour enregistrer un profil de vitesse complet, les vitesses mesurées en un point y_k sont ensuite moyennées sur plusieurs inter-corrélations successives.

La figure 2.8(a) montre par exemple vingt signaux rétro-diffusés successifs enregistrés dans une suspension de latex à une fréquence de répétition de 1 kHz. Les amplitudes

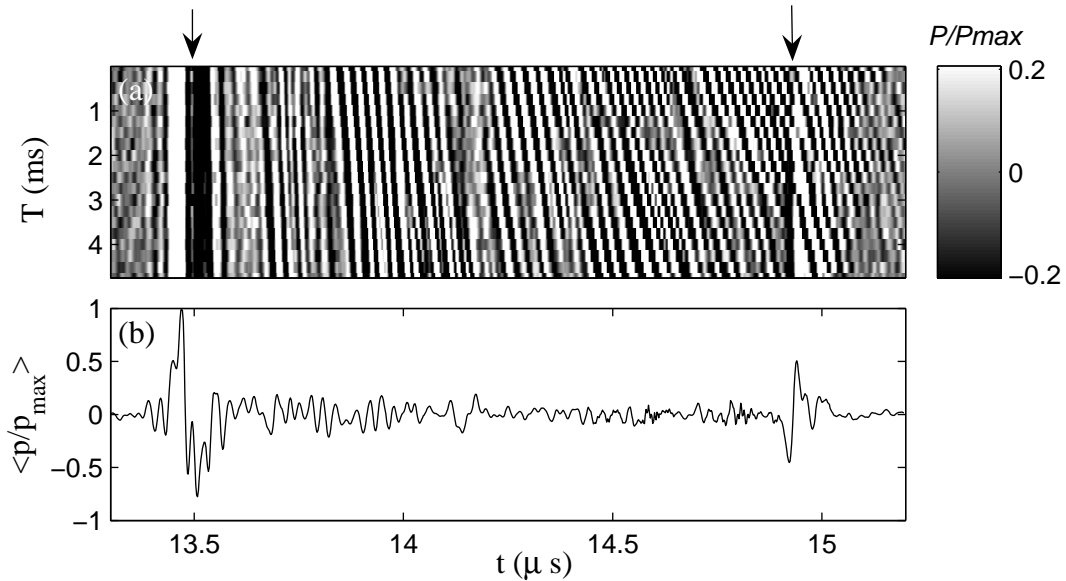


FIG. 2.8 – (a) Signaux de speckle ultrasonore correspondant à 20 impulsions émises tous les $\delta T = 0,25$ ms. La pression normalisée P/P_{max} est codée en niveaux de gris. Les fenêtres temporelles pour lesquelles $\max(|P/P_{max}|) < 0,2$ ne sont pas prises en compte dans l'analyse des données. Le temps de propagation des ultrasons t est représenté en abscisse et le temps d'émission des impulsions T est représenté en ordonnée. Le cisaillement appliqué est $\dot{\gamma} = 100s^{-1}$. (b) Moyenne des 20 signaux de speckle ultrasonores présentés en (a). Les échos fixes du rotor et du stator sont mis en évidence aux positions $t_s \simeq 13,5 \mu s$ et $t_r \simeq 14,9 \mu s$.

des signaux sont représentées en niveaux de gris. Les échos du stator et du rotor sont indiqués par des flèches sur la figure. Ces échos fixes sont mis en évidence en moyennant les vingt signaux de speckle enregistrés ; en effet seule la moyenne des échos pour lesquels le déplacement des diffuseurs est inférieur à λ sur la durée T considérée est non nulle (figure 2.8(b)). On peut ainsi estimer les temps correspondant à la position du stator $t_s = 13,5 \mu\text{s}$ et du rotor $t_r = 14,9 \mu\text{s}$.

D'après l'équation 2.3, les pentes des traces laissées par les échos sur le diagramme présenté figure 2.8(a) sont inversement proportionnelles aux valeurs des vitesses locales des diffuseurs. Le gradient de vitesse dans l'entrefer de la cellule est clairement mis en évidence : les vitesses augmentent du stator, au voisinage duquel la vitesse des diffuseurs est nulle, au rotor. Notons que la présence d'échos non fixes pour $t > t_r$ est liée à la diffusion des impulsions réfléchies sur la surface du rotor par les diffuseurs mobiles.

L'enregistrement d'une série de vingt impulsions permet donc d'accéder aux vitesses des diffuseurs en tout point de l'entrefer. Toutefois pour assurer une bonne convergence statistique de la méthode, le nombre d'impulsions prises en compte pour mesurer un profil de vitesse est $N=1000$. La résolution temporelle du montage est dans ce cas $1000 \times 1/f_{FRP}$. La fréquence de répétition des impulsions f_{FRP} est choisie en fonction du cisaillement appliqué à l'échantillon ; il faut en effet que le déplacement des diffuseurs entre deux tirs soit détectable tout en restant inférieur à la longueur d'onde. Ces 1000 impulsions sont en pratique, pour des vitesses d'écoulement suffisamment élevées, réparties en salves de 20 impulsions répétées 50 fois avec une fréquence $f_s < f_{FRP}/20$. Un GBF est alors utilisé comme déclencheur par le pulseur. L'attente entre chaque série de 20 impulsions permet une nouvelle répartition des diffuseurs et les vitesses sont ainsi déterminées avec une bonne statistique en tout point de l'entrefer.

Le choix des fréquences f_{FRP} et f_s fixe la résolution temporelle du dispositif. Le tableau 2.1 présente les valeurs des fréquences utilisées en fonction du cisaillement appliqué à l'échantillon et le temps nécessaire pour l'acquisition d'un profil correspondant. Notons qu'il est toujours possible de diminuer ce temps d'acquisition en réduisant le nombre de impulsions émises pour enregistrer un profil. Il s'agit de trouver un compromis entre la résolution temporelle recherchée et la précision de la mesure réalisée. Enfin, après chaque acquisition, environ une seconde est nécessaire pour le transfert des données sur l'ordinateur.

$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	f_s (Hz)	f_{FRP} (Hz)	t_{acq} (s)
0,1	0	4	250
1	1,5	40	33
10	15	400	3
100	100	4000	0,5
800	500	20000	0,1

TAB. 2.1 – Fréquences de répétition des impulsions et des salves utilisées en fonction du cisaillement appliqué.

Vitesses limites mesurables par le dispositif L'algorithme d'inter-corrélation permet de déterminer des décalages temporels minimums de l'ordre de $\delta t \simeq 0,2$ ns ce qui correspond à un déplacement des diffuseurs de $\delta y \simeq 0,15 \mu m$. La fréquence de répétition imposée peut être aussi petite que souhaité, si bien que la mesure de vitesses infinitésimales semble en principe possible. Cependant à très basse fréquence, les effets du mouvement Brownien des diffuseurs ou des vibrations mécaniques basse-fréquence du dispositif sont susceptibles d'induire la décorrélation des signaux de speckle enregistrés. Par conséquent, nous n'imposerons pas de fréquences de répétition inférieures à 10 Hz, ce qui fixe la vitesse minimale accessible par le montage à environ $1 \mu m s^{-1}$.

Le déplacement maximal détectable par l'algorithme d'inter-corrélation décrit précédemment est égal à la longueur d'onde du signal ultrasonore λ , tandis que la plus haute fréquence de répétition des impulsions qui puisse être imposée par le pulseur est $f_{FRP} = 20$ kHz. On en déduit la vitesse maximale accessible par le dispositif $\frac{\lambda f_{FRP}}{2} = 800$ mm.s⁻¹.

Ajoutons pour finir que l'intervalle [$1 \mu m.s^{-1}$ – 800 mm.s⁻¹] concerne les projections des vitesses le long de l'axe ultrasonore v_y . La gamme de vitesses mesurables peut éventuellement être étendue en modifiant l'angle d'incidence θ .

Procédure de calibration à l'aide d'un fluide newtonien

La calibration du dispositif est effectuée à partir d'une suspension newtonienne de diffuseurs dans de l'eau. Ces mêmes diffuseurs seront utilisés en tant qu'agents de contraste pour ensemencher les émulsions concentrées et solutions de micelles géantes étudiées. Les propriétés rhéologiques des suspensions de diffuseurs utilisées pour la calibration sont identiques à celles de l'eau. Dans la suite nous détaillerons la procédure de calibration à $T = 46^\circ C$ d'une suspension de sphères de polystyrène diluées à 1% en masse dans de l'eau.

Centrage de la cellule Pour déterminer la taille de l'entrefer, les diamètres du stator et du rotor doivent être préalablement mesurés. Cette mesure directe est réalisée à l'aide d'un pied à coulisse à la température à laquelle l'étude est réalisée afin de prendre en compte l'effet de la contraction/expansion thermique du plexiglas. On observe ainsi une augmentation de la taille de l'entrefer de l'ordre de 3% lorsque la température du plexiglas passe de 20 à 40°C. A $T = 46^\circ C$, la taille de l'entrefer mesurée est $e = 1,025$ mm. La position du stator par rapport au rotor est contrôlée par un dispositif micrométrique ce qui permet d'assurer le centrage de la cellule de Couette. Le réglage est effectué de la manière suivante : on remplit partiellement la cellule d'eau de manière à ce que l'interface eau/air soit visible au travers du plexiglas, puis on cisaille cet échantillon à 2000 s⁻¹. A cette vitesse, un léger hors d'axe conduit rapidement à la destabilisation du ménisque. La position du stator est ensuite ajustée précisément jusqu'à ce que l'interface eau/air reste parfaitement plane.

Détermination de c_0 La première étape de la procédure de calibration consiste à déterminer la vitesse du son dans le fluide étudié. Pour cela, nous avons mis en place un dispositif de mesure du temps de vol d'une impulsion ultrasonore entre deux transducteurs

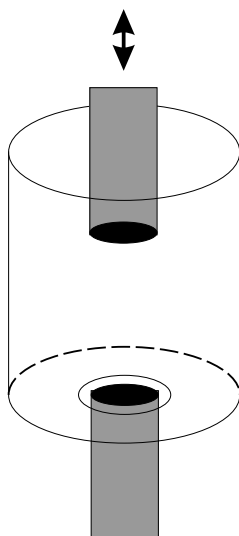


FIG. 2.9 – Cellule de mesure utilisée pour déterminer les vitesses du son dans les fluides. Le transducteur récepteur (situé en haut) est plongé dans l'échantillon et se déplace verticalement. La cellule est placée dans une cuve à thermostatisation fermée non représentée sur la figure.

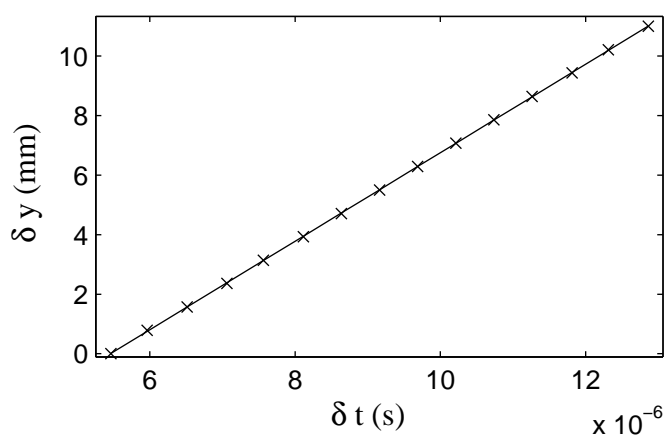


FIG. 2.10 – Position du récepteur δy en fonction du délai de réception de l'impulsion δt . La distance entre l'émetteur et le récepteur à $\delta y=0$ est d'environ 10 mm. La pente de la droite obtenue conduit à une détermination de la vitesse du son dans le milieu (ici, une suspension de latex à 46°C). On trouve ici $c_0 = 1530 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

se faisant face. Le schéma d'un tel dispositif est représenté figure 2.9. Le transducteur émetteur reste fixe tandis que le transducteur récepteur peut être déplacé à l'aide d'un moteur contrôlé par ordinateur. Les transducteurs utilisés ont une fréquence centrale de 25 MHz. L'influence de la fréquence des ondes ultrasonores sur la vitesse du son ressentie dans un milieu est faible et nous faisons l'hypothèse que c_0 ne présente pas de variation significative entre des fréquences de 25 MHz et 36 MHz. Une circulation d'eau autour de l'échantillon permet un contrôle de la température dans la cellule à $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Les impulsions sont enregistrées pour différentes positions δy du récepteur et moyennées sur 100 mesures successives. Les temps de vol δt correspondant au décalage temporel entre l'émission et la réception d'une impulsion sont mesurés. La vitesse du son c_0 est donnée par la pente de la droite δy vs. δt . La figure 2.10 correspond à une mesure effectuée dans notre suspension de latex à $T = 46^\circ\text{C}$ et conduit à une vitesse du son mesurée de $c_0 = 1530 \text{ mms}^{-1}$. Cette mesure est en excellente adéquation avec la vitesse du son dans l'eau à cette température rapportée dans la littérature [85]. Ainsi, il apparaît que l'ajout de diffuseurs en petite quantité n'influe sur la vitesse du son c_0 .

Enfin, l'enregistrement d'une impulsion ultrasonore transmise au travers du milieu étudié permet de s'assurer qu'aucune diffusion multiple n'apparaît. En effet, l'onde transmise reste aussi courte que l'impulsion émise et aucun écho typique de la diffusion multiple n'apparaît dans aucune des mesures de vitesse du son, et ce dans tous les systèmes étudiés par vélocimétrie ultrasonore au cours de cette thèse.

Détermination de la position du stator Le second paramètre qu'il nous faut déterminer est le temps correspondant à la position du stator t_s à l'interface plexiglas/échantillon. Ce paramètre dépend de la position du transducteur choisie par l'utilisateur et de la température de l'eau dans la cuve (via la vitesse du son dans l'eau). La figure 2.11 présente la moyenne des décalages δt rapportée à la période de répétition des impulsions T_{FRP} en fonction de t . Les données sont mesurées dans une suspension de sphères de latex à 46°C . Trois profils sont enregistrés pour chaque cisaillement, puis moyennés. La déviation standard entre les différents enregistrements est représentée sous forme de barres d'erreur. Celles-ci sont négligeables, démontrant la très bonne reproductibilité des mesures obtenues dans une suspension newtonienne.

Les décalages δt mesurés varient linéairement avec le temps d'arrivée t ce qui est la signature d'un gradient de vitesses uniforme dans l'entrefer de notre cellule. On suppose qu'il n'y a pas de glissement aux parois dans notre suspension diluée. Par conséquent, la vitesse du fluide est nulle au stator de sorte que $\delta t(t_s) = 0$. Le temps correspondant à la position du stator est déterminé en ajustant les données $\delta t/\delta T$ par des droites pour les différents cisaillements appliqués (voir la figure 2.11). Plusieurs valeurs de t_s sont ainsi définies d'où l'on tire une valeur moyenne $t_s = 13,55 \pm 0,01 \mu\text{s}$. L'incertitude est liée à la présence d'un écho fixe à l'interface stator/fluide : la position exacte du stator est définie à la dizaine de microns près. La position du rotor est déduite de la taille de l'entrefer e mesurée précisément avant le début de la calibration. Dans le cas présent $e = 1,025 \text{ mm}$ ce qui correspond à un temps $\Delta t = 2e/c_0 = 1,34 \mu\text{s}$, d'où $t_r = 14,89 \mu\text{s}$.

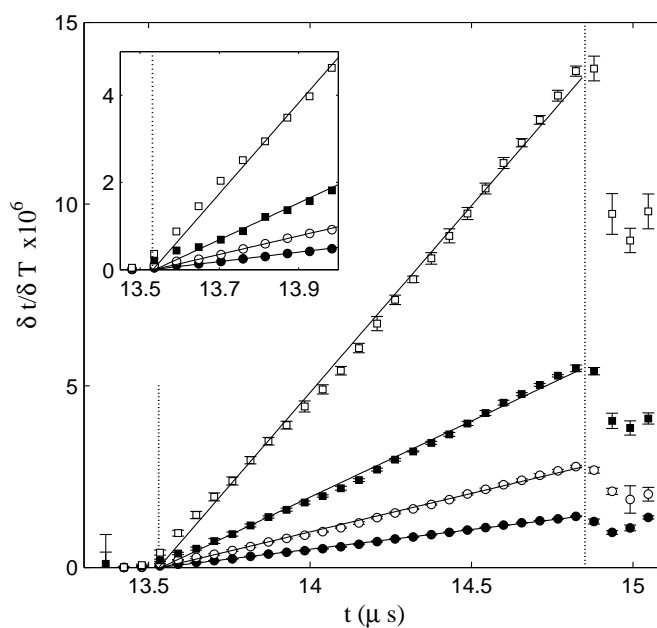


FIG. 2.11 – $\delta t/\delta T$ en fonction de t dans une suspension newtonienne pour des cisaillements appliqués de $\dot{\gamma} = 5$ (\bullet), 10 (\circ), 20 (\square) et 50 (\blacksquare) s^{-1} . Les lignes continues sont les meilleurs ajustements linéaires des données pour $13,55 < t < 14,85 \mu\text{s}$. Les pointillés indiquent les positions du stator et du rotor. L'insert est un zoom des profils au voisinage du stator. Pour plus de lisibilité, les barres d'erreur n'y sont pas représentées.

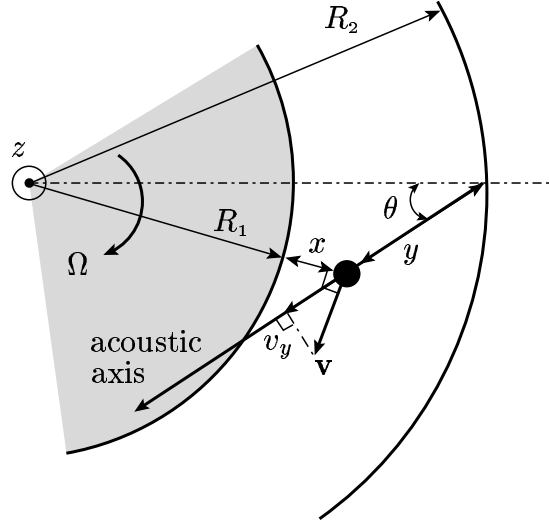


FIG. 2.12 – Conversion de $v_y(y)$ en $v(x)$ en géométrie de Couette. L'écoulement est supposé purement orthoradial. x est la distance radiale au rotor et y est la distance au stator le long de l'axe acoustique. Figure extraite de la référence [71].

Conversion en profils de vitesse orthoradiaux En incorporant les valeurs de t_s et de c_0 dans les équations 2.3 et 2.4, on trouve les profils de vitesse $v_y(y)$ de la projection du vecteur vitesse le long de l'axe ultrasonore y . La projection du vecteur vitesse v_y se décompose selon

$$v_y = v_\theta \sin(\theta) + v_r \cos(\theta) \quad (2.5)$$

où v_r et v_θ sont respectivement les composantes radiales et orthoradiales du champ de vitesse. La composante verticale v_z est orthogonale à l'axe ultrasonore et une valeur éventuellement non nulle de celle ci n'influe donc pas sur la mesure de v_y . Dans la suite nous ferons l'hypothèse que l'écoulement est purement orthoradial (ou du moins que $v_\theta \sin \theta \gg v_r \cos \theta$). Cette condition est vraie dans une suspension newtonienne loin de l'instabilité de Taylor-Couette [49]. Les écoulements dans les fluides complexes, même inhomogènes, sont également purement orthoradiaux tant que l'on reste loin des instabilités hydrodynamiques ou élastiques. Dans quelques cas détaillés dans le chapitre 3, il semble toutefois que cette hypothèse ne soit pas vérifiée, peut être à cause d'une instabilité de l'écoulement.

Dans l'hypothèse où $\mathbf{v} = v_\theta \mathbf{e}_\theta$, les relations trigonométriques mènent à (voir figure 2.12) :

$$v(x) = \frac{R_1 + x}{R_2 \sin \theta} v_y(y) \quad (2.6)$$

où

$$x = \sqrt{R_2^2 + y^2 - 2R_2 y \cos \theta} - R_1. \quad (2.7)$$

Dans l'approximation d'un petit entrefer ($e \ll R_1$), les équations 2.6 et 2.7 deviennent $v(x) \simeq v_y / \sin \theta$ et $x \simeq e - y \cos \theta$.

Détermination de l'angle θ Le dernier paramètre qu'il nous faut définir est l'angle d'incidence des ultrasons dans l'entrefer θ . Pour cela, il suffit de déterminer l'angle θ pour lequel le profil $v(x)$ coïncide exactement avec le profil de vitesse attendu dans un fluide newtonien défini par l'équation :

$$v(x) = v_0 \left(1 + \frac{1}{x} \right) \left[\frac{\left(\frac{R_2}{R_1+x} \right)^2 - 1}{\left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 - 1} \right], \quad (2.8)$$

ce qui dans l'hypothèse d'un petit entrefer mène au profil de vitesse linéaire

$$v_0 \left(1 - \frac{x}{e} \right). \quad (2.9)$$

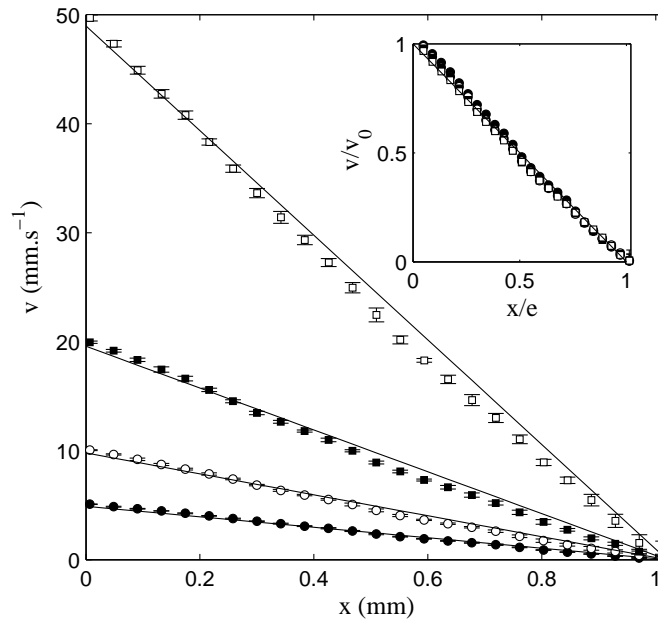


FIG. 2.13 – Profils de vitesse $v(x)$ obtenus à partir des équations 2.6 et 2.7 avec $c_0 = 1530 \text{ mm s}^{-1}$, $t_s = 13,55 \mu\text{s}$ et $\theta = 11,7^\circ$. Les lignes continues sont les profils newtoniens calculés à partir de l'équation 2.9 pour les différentes vitesses du rotor v_0 appliquées. L'insert présente les profils normalisés v/v_0 vs. x/e .

La figure 2.13 montre les profils calculés avec un angle $\theta=11,7^\circ$ pour les différents cisaillements appliqués. Pour cette valeur de θ les profils expérimentaux s'ajustent bien aux profils newtoniens attendus représentés par des lignes. De plus les données normalisées

v/v_0 vs. x/e présentées dans l'insert de la figure 2.13 se superposent toutes sur une droite d'équation $1 - x$. Ainsi on retrouve bien les profils newtoniens décrits par l'équation 2.9 pour les paramètres c_0 , t_s et θ donnés par la calibration. Cette calibration est très sensible au paramètre θ et sa valeur est définie à $0,2^\circ$ près. Elle dépend de la température et du fluide étudié via la vitesse du son c_0 . L'angle de réfraction θ' dans un fluide dont la vitesse du son c'_0 diffère de celle du fluide de calibration c_0 est simplement donné par la loi de Snell :

$$\sin \theta' = \frac{c'_0}{c_0} \sin \theta. \quad (2.10)$$

La procédure de calibration peut donc être effectuée avec un fluide de calibration dont la vitesse du son diffère de celle du système étudié. Les vitesses du son dans le fluide de calibration c_0 et dans l'échantillon étudié c'_0 doivent pour cela être préalablement mesurées grâce au dispositif décrit page 48. Il est en outre nécessaire de réaliser la calibration du dispositif à la température de travail, à cause des variations géométriques de la cellule de plexiglas induites par les changements de température.

2.4 Diffusion des rayons X aux petits angles (Small angle X-Ray Scattering SAXS)

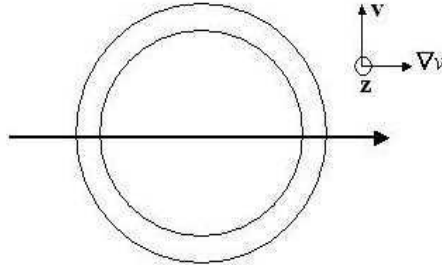


FIG. 2.14 – Représentation schématique de la géométrie radiale utilisée pour enregistrer les spectres RX.

Afin de caractériser la structure d'une solution de micelles géantes CTAB/D₂O sous écoulement, des mesures de rayons X aux petits angles ont été effectuées sur la ligne haute intensité ID02 à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France).

Le dispositif de détection utilisé ainsi que la procédure pour l'acquisition des données sont décrits dans la référence [80]. La taille du faisceau dans l'échantillon est d'environ $0,1 \times 0,1$ mm. Les spectres RX sont enregistrés à l'aide d'un détecteur CCD couplé à un amplificateur d'images RX. La longueur d'onde du faisceau incident est de $0,099$ nm et la distance de l'échantillon au détecteur est de 6 m. L'intervalle des valeurs ainsi accessible par le vecteur d'onde \mathbf{q} est compris entre $0,7 < q < 1$ nm⁻¹, où $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$ et θ est

l'angle de diffusion. L'échantillon est placé dans une cellule de Couette en polycarbonate et cisailée par l'intermédiaire d'un rhéomètre à contrainte imposée (Haake, RT-20). Le diamètre du rotor est de 20 mm, et l'entrefer à une largeur de 1 mm. Les résultats présentés au cours de cette thèse sont enregistrés en géométrie *radiale*, c'est à dire pour le faisceau incident passant exactement par le centre de la cellule de Couette. Les spectres RX ainsi enregistrés englobent des informations sur la structure du fluide sur toute la largeur de l'entrefer.

Chapitre 3

Micelles géantes

Ce chapitre concerne l'étude de l'écoulement local d'une solution de micelles géantes. Les solutions de micelles géantes ont fait l'objet de nombreuses études, à la fois expérimentales et théoriques, dont quelques résultats sont rappelés dans la première partie de ce chapitre. Le système étudié est une solution concentrée de CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) dans du D₂O ; un état de l'art détaillé sur les systèmes concentrés CTAB/D₂O et CTAB/H₂O sera présenté dans la deuxième partie de ce chapitre. Le dispositif ultrasonore sera ensuite appliqué à l'étude de ce système, et nous permettra d'accéder à une description spatio-temporelle de l'écoulement pour différentes températures.

3.1 Quelques généralités sur les phases de micelles géantes sous écoulement

3.1.1 Description théorique

Un comportement Maxwellien

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 1, les micelles géantes sont des agrégats cylindriques de tensioactifs en solution qui forment à partir d'une concentration critique ϕ^* un réseau enchevêtré. La flexibilité des micelles cylindriques confère aux solutions de micelles géantes des propriétés très similaires à celles des polymères en solution, le processus de désenchevêtrement des chaînes sous écoulement mettant notamment en jeu un processus de *reptation* de temps caractéristique τ_{rep} . Toutefois, les coupures et recombinaisons continues des micelles, de temps caractéristique τ_{break} , fournissent un mécanisme supplémentaire de désengagement du réseau enchevêtré.

En combinant ces deux mécanismes, Cates *et al.* ont réalisé un modèle microscopique qui capture le comportement particulier des réseaux enchevêtrés de micelles géantes sous écoulement [28]. Lorsque $\tau_{break} > \tau_{rep}$, c'est le mécanisme de reptation des chaînes qui prévaut. Par contre, si $\tau_{break} \leq \tau_{rep}$, la coupure/recombinaison des micelles entre en jeu. Lorsqu'une micelle se désengage de son tube, elle peut désormais se couper en deux morceaux

qui « oublie » instantanément leur configuration initiale. Toutes les micelles cylindriques vont alors relaxer de la même manière, indépendamment de leur longueur. Le processus de coupure/recombinaison « moyenne » la longueur des micelles dans l'échantillon, si bien que la solution ne conserve finalement qu'un unique temps de relaxation donné par :

$$\tau_r = \sqrt{\tau_{break}\tau_{rep}}. \quad (3.1)$$

Le comportement des micelles géantes est donc *Maxwellien*.

Écoulement dans le régime non linéaire

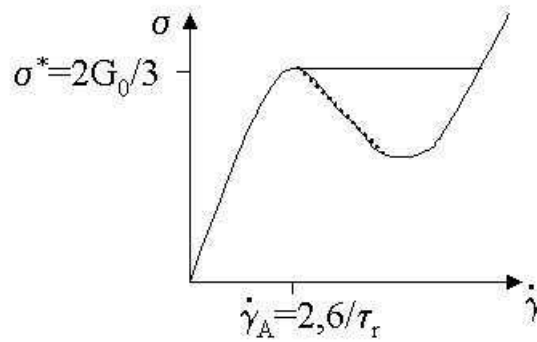


FIG. 3.1 – Prédictions du modèle de la référence [110]. La ligne en pointillés indique la zone instable de la courbe d'écoulement.

Ce modèle microscopique a été appliqué au régime non linéaire par Spenley *et al.* [110]. Il conduit pour $\tau_{break} \leq \tau_{rep}$ à une courbe d'écoulement non monotone, schématisée sur la figure 3.1. Notons que la résolution de ce modèle est valable pour $\dot{\gamma} < \tau_{break}$ (le temps caractéristique de coupure/recombinaison est indépendant du cisaillement appliqué) et pour des processus de rétraction des chaînes instantanés. La courbe d'écoulement est caractérisée par la croissance monotone de la contrainte pour $\dot{\gamma} < 1/\tau_r$. Elle présente alors un maximum $\sigma^* = 2G_0/3$ pour un cisaillement critique $\dot{\gamma}_A = 2,6/\tau_r$. Aux plus hauts cisaillements, une autre branche croissante est rencontrée qui tire son existence d'autres mécanismes de relaxations aux temps très courts caractéristiques des chaînes polymères [29].

Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_A$, la courbe d'écoulement présente une branche décroissante instable. Dans cette zone, l'écoulement est supposé se séparer en deux bandes de cisaillements distincts $\dot{\gamma}_A$ et $\dot{\gamma}_B$: c'est le « shear-banding ». La courbe d'écoulement est alors caractérisée par un plateau de contrainte. Dans une expérience rhéologique à contrainte imposée, on passe discontinuement de $\dot{\gamma}_A$ à $\dot{\gamma}_B$ lorsque $\sigma = \sigma^*$. On peut cependant décrire le plateau de contrainte en enregistrant les données à cisaillement imposé. L'existence du plateau de contrainte a été mise en évidence pour la première fois par Rehage et Hoffmann sur une solution semi-diluée CpCl/NaSal dans de l'eau [95].

Le scénario de « shear-banding »

D'après un scénario de « shear-banding », l'évolution locale de l'écoulement le long d'une courbe d'écoulement présentant un plateau de contrainte est caractérisée par les faits suivants :

- tant que $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_A$, l'écoulement local est homogène ;
- à partir de $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_A$, l'écoulement se sépare en deux bandes supportant des cisaillements $\dot{\gamma}_A$ et $\dot{\gamma}_B$ correspondant aux extrémités du plateau de contrainte. Si δ est l'épaisseur de la bande cisailée à $\dot{\gamma}_B$, la continuité des vitesses à l'interface entre les bandes impose que :

$$\dot{\gamma} = \left(1 - \frac{\delta}{e}\right)\dot{\gamma}_A + \frac{\delta}{e}\dot{\gamma}_B. \quad (3.2)$$

C'est la *loi du levier*, qui décrit la croissance de la bande fortement cisailée à $\dot{\gamma}_B$ avec le cisaillement appliqué ;

- à $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_B$, la bande cisailée à $\dot{\gamma}_B$ a rempli tout l'entrefer. Dans certains systèmes, une instabilité se développe qui conduit à l'éjection de l'échantillon de la cellule de mesure.

De nombreuses expériences menées sur les solutions de micelles géantes sont compatibles avec la description phénoménologique du « shear-banding » [14, 25, 99]. En particulier, la coexistence entre deux bandes apparaît systématiquement à une unique contrainte σ^* , indépendamment du protocole expérimental choisi. La viscosité dans les deux bandes est alors en quelque sorte « fixée » par le système. D'après le modèle de Spenley *et al.*, la contrainte plateau correspond au maximum de la contrainte $\sigma_{max} = 2G_0/3$. Toutefois Grand et al ont démontré expérimentalement la présence d'une branche métastable située à $\sigma > \sigma^*$, remettant en cause l'hypothèse initiale de Spenley *et al.* [47]. Depuis, de nombreux modèles théoriques comprenant un critère de sélection pour la contrainte plateau ont été développés.

D'autres modèles théoriques ...

Olmsted *et al.* ont basé leur approche théorique sur une interprétation du shear-banding en terme de transition de phase isotrope/nématique induite par le cisaillement. Ils ont montré que cette hypothèse se traduisait par l'existence d'une contrainte plateau unique σ^* [82, 46]. Les modèles qu'ils proposent sont basés sur des relations constitutives non monotones (par exemple, la relation de Johnson-Segalman) auxquelles ils rajoutent un terme non-local de diffusion du type $D\nabla^2\sigma^p$ (où σ^p est la contrainte portée par les chaînes polymères) qui autorise une sélection robuste et unique de la contrainte plateau σ^* [68, 93]. Ces modèles ont par ailleurs permis de modéliser le comportement transitoire des phases de micelles géantes. Les résultats suggèrent que la cinétique observée est liée au déplacement de l'interface dans l'entrefer [93].

3.1.2 Faits expérimentaux

Études structurales

La coexistence entre deux bandes de viscosités différentes a tout d'abord été mise en évidence par des études structurales qui ont révélé la nucléation d'une bande de micelles géantes alignées dans la direction de l'écoulement à l'entrée du plateau de contrainte. Les expériences de diffraction des neutrons aux petits angles réalisées par Schmitt *et al.* sur un système concentré $\text{CpClO}_3/\text{NaClO}_3/\text{H}_2\text{O}$ [106] puis par Berret *et al.* sur un système concentré $\text{CpCl}/\text{Hexanol}/\text{NaCl}$ [14] ont apporté les premières « preuves » expérimentales d'une coexistence entre des bandes de structures différentes. Les spectres ont mis en évidence une structure de la bande induite similaire à la phase nématique au repos du même système. Les auteurs ont alors interprété ces résultats comme la signature d'une transition isotrope/nématique du premier ordre induite par le cisaillement.

Des résultats similaires ont été obtenus par Cappelaere *et al.* dans une solution concentrée de CTAB/ H_2O [25], et complétés par des expériences de biréfringence sous écoulement qui ont permis d'identifier deux bandes aux propriétés rhéo-optiques différentes : une bande très biréfringente localisée près du rotor et une zone peu biréfringente remplissant le reste de l'échantillon (voir la figure 3.2). Les auteurs ont par la suite réalisé des expériences de biréfringence sous écoulement dans une solution semi-diluée de CTAB/ $\text{H}_2\text{O}/\text{KBr}$ et ont montré une séparation de l'écoulement en bandes d'anisotropie différente similaire à celle mise en évidence dans le système concentré [35].

Vélocimétrie

Les premiers profils de vitesse dans une solution de micelles géantes ont été enregistrés par l'équipe de Callaghan *et al.* dans un système semi-dilué de CpCl/NaSal dans l'eau [24, 69, 70]. Les profils enregistrés dans un écoulement de Poiseuille ont mis en évidence la nucléation de fines bandes fortement cisillées, localisées près des parois du tube. En géométrie de Couette, de fines bandes peu visqueuses d'épaisseur de l'ordre de $30 \mu\text{m}$ sont également observées mais elles sont étonnamment situées loin du rotor où la contrainte est maximale. Ces expériences ont par ailleurs permis de détecter la présence de glissement aux parois. Bien que ces résultats soient qualitativement en adéquation avec les prédictions de Spenley *et al.*, il subsiste quelques écarts au modèle : certains profils de vitesse révèlent en effet la coexistence de trois bandes supportant des cisaillement différents. Dans le même groupe, des profils de vitesse ont été enregistrés en géométrie cône-plan dans le même système CpCl/NaSal [19, 21]. Dans un champ de contrainte uniforme, on observe alors la nucléation d'une bande fortement cisillée au milieu de l'entrefer, entouré de deux zones plus visqueuses en contact avec les parois de la cellule.

Plus récemment, des mesures de profils de vitesse par DLS en mode hétérodyne ont révélé une phénoménologie compatible avec un scénario de shear-banding « classique ». Pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_A$, l'écoulement est rhéofluidifiant mais homogène. À l'entrée du plateau de contrainte, il se sépare en deux bandes supportant les cisaillement $\dot{\gamma}_A$ et $\dot{\gamma}_B$ correspondant aux valeurs en entrée et en sortie du plateau. La bande fortement cisillée croît avec le

cisaillement appliqué selon la loi du levier et finit par remplir l'entrefer de la cellule [99].

3.1.3 Conclusion

D'après ces résultats expérimentaux, il apparaît que la contrainte plateau peut être reliée à une transition de phase induite par le cisaillement dans le régime concentré. Dans ce régime, la description théorique de Olmsted *et al.* est appropriée.

Les modèles théoriques de Cates *et al.* concernent davantage le régime semi-dilué, même s'il existe des arguments en faveur d'une transition induite par le cisaillement dans ce régime également [12, 9].

Il subsiste cependant de nombreux points non résolus dans ce système. Une dynamique du champ de vitesse est parfois détectée et est encore à ce jour inexplicite [53, 42, 43]. La question du glissement aux parois et son influence éventuelle sur l'écoulement en volume est encore mal comprise. Enfin, la correspondance entre bandes de cisaillement et zones de faibles viscosités a été récemment remise en question [42, 43].

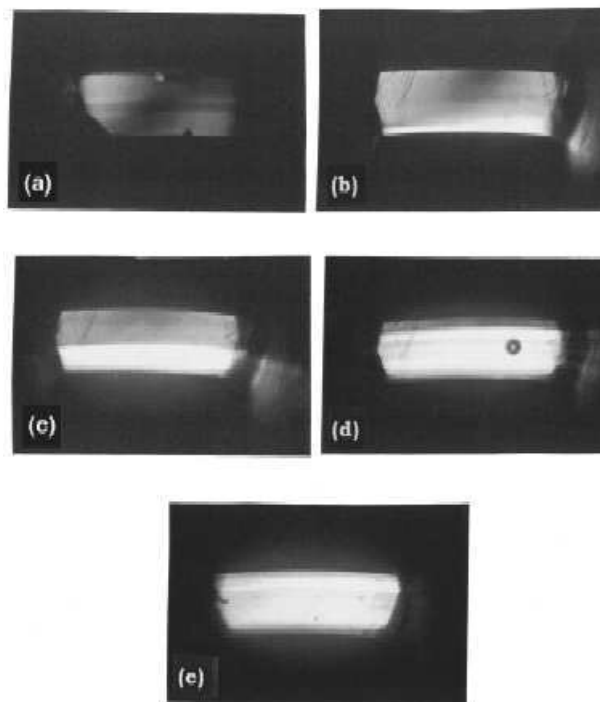


FIG. 3.2 – Phase de micelles géantes concentrée sous écoulement (CTAB/D2O à 18 % en masse) entre polariseur et analyseur croisés. Les cisaillements appliqués à la solution augmentent de (a) à (e). Les clichés mettent en évidence la coexistence entre une bande très biréfringente de micelles alignées et une phase désordonnée peu biréfringente dans l'entrefer. La bande « alignée » croît avec le cisaillement appliqué à partir du rotor, jusqu'à totalement remplir l'entrefer de la cellule [25].

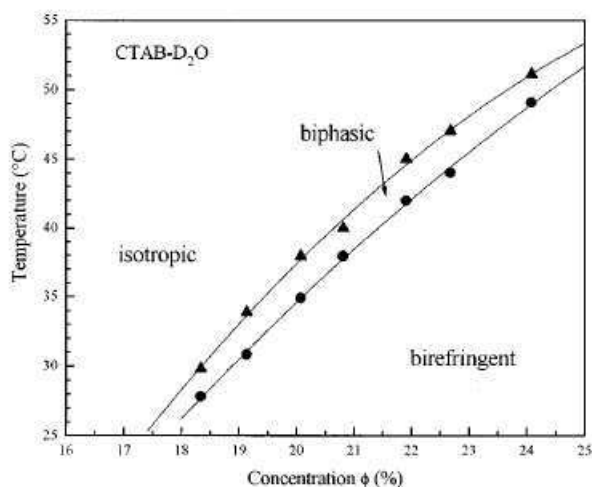


FIG. 3.3 – Diagramme de phase à l'équilibre du système CTAB/D₂O tiré de la référence [96]. Lorsque l'on augmente la concentration en tensioactif, trois domaines sont identifiés : isotrope, biphasique (isotrope avec quelques zones biréfringentes) et biréfringent.

3.2 Systèmes de micelles géantes CTAB/D₂O et CTAB/H₂O : état de l'art

3.2.1 Description du système à l'équilibre

Diagramme de phase à l'équilibre

La présence de charges électrostatiques NH_3^+ sur les molécules de CTAB modifie la morphologie des micelles par rapport aux systèmes neutres. En particulier, la transition entre micelles sphériques et micelles cylindriques est repoussée aux plus hautes concentrations [7]. La fraction massique en tensioactif nécessaire pour atteindre le régime de micelles enchevêtrées est donc relativement élevée : le système CTAB/D₂O est qualifié de système *concentré*. La figure 3.3 présente le diagramme de phase d'une solution de micelles géantes CTAB/D₂O. La première phase rencontrée est qualifiée d'isotrope. Dans cette phase, les micelles forment un réseau enchevêtré désordonné caractérisé par une taille de maille ζ , correspondant à la distance moyenne entre les enchevêtrements. Dans une solution concentrée de micelles géantes, la taille de maille ζ est de l'ordre de grandeur ou inférieure à la longueur de persistance des micelles b (voir le chapitre 1).

En augmentant davantage la concentration, les micelles géantes s'orientent dans une direction particulière sous l'effet des interactions stériques (voir le diagramme de phase du système CTAB/D₂O, figure 3.3). Une transition de phase du premier ordre entre la phase isotrope et une phase nématique fortement biréfringente, caractérisée par l'apparition d'un ordre orientationnel à longue portée des micelles, est alors observée. La direction d'orientation des micelles dans la phase nématique est caractérisée par le vecteur direc-

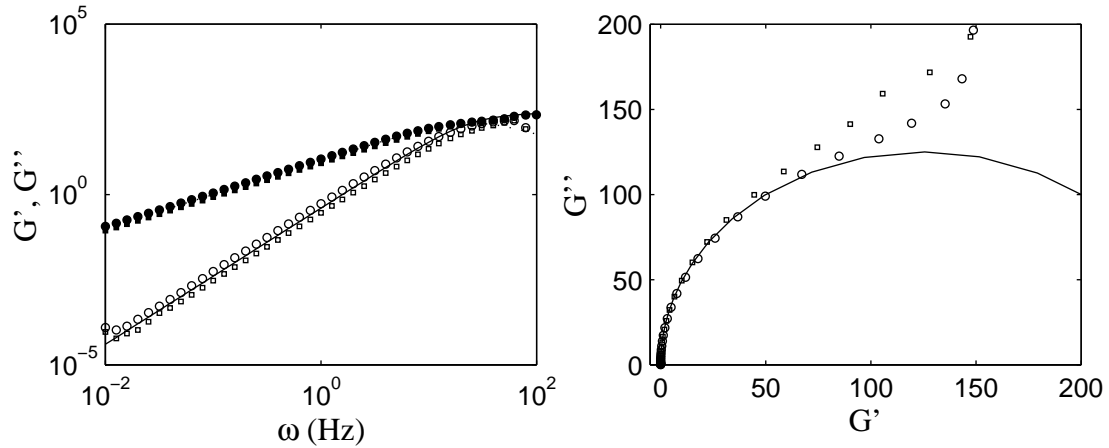


FIG. 3.4 – Rhéologie linéaire en balayage de fréquence ($\omega = 0,01\text{--}100$ Hz) enregistrée dans la solution de micelles géantes avec (\circ et \bullet) et sans diffuseurs (\square et \blacksquare). (a) Modules de recouvrement G' (symboles vides) et de perte G'' (symboles pleins) en fonction de la fréquence. (b) Représentation Cole-Cole du module de perte G'' en fonction du module de recouvrement G' .

teur. Toutefois la structure des phases nématiques comporte des *défauts* : l'orientation du vecteur directeur n'est pas homogène dans tout l'échantillon. L'organisation de ces défauts dans l'échantillon constitue la *texture* du nématique. Notons qu'il existe une analogie entre les textures des phases nématiques de micelles géantes et de cristaux liquides, que nous détaillerons dans la suite de ce chapitre.

Une caractéristique importante des solutions concentrées de micelles géantes est qu'elles se situent à proximité de la transition de phase isotrope/nématique.

Notons qu'à plus haute concentration, une phase hexagonale présentant un ordre orientationnel et translationnel peut également apparaître.

Rhéologie linéaire

Contrairement à la plupart des systèmes de micelles géantes neutres, le comportement rhéologique linéaire du système CTAB/D₂O n'est pas de type Maxwellien, mais présente un spectre de temps de relaxation. En fait le comportement en rhéologie linéaire du système CTAB/D₂O est typique des systèmes de chaînes polymères polydisperses. La figure 3.4(a) présente l'évolution des modules de perte G'' et de conservation G' en fonction de la fréquence enregistrée dans le système que nous allons étudier par la suite (symboles \circ et \bullet). Les lignes sont les meilleurs ajustements obtenus avec le modèle de Maxwell pour $G_0 = 230$ Pa et $\tau_r = 40$ ms. Une dérive importante des courbes de rhéologie linéaire par rapport au modèle de Maxwell est mise en évidence pour les plus hautes fréquences. Cette dérive est particulièrement bien mise en évidence sur le diagramme Cole-Cole $G'' = f(G')$ (figure 3.4(b)). La ligne continue est un ajustement des données (G', G'') par un demi-cercle

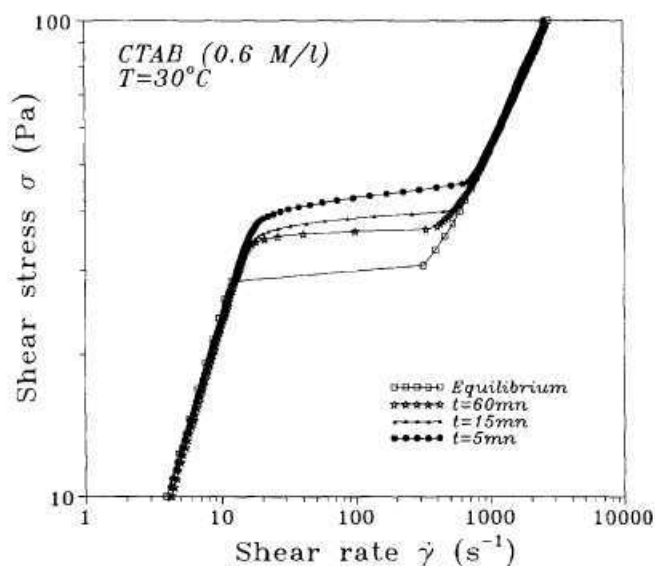


FIG. 3.5 – Courbes d’écoulement enregistrées dans une solution de CTAB/H₂O concentrée à 0,6 M (soit environ 22 % en masse) pour différents temps de balayage. La figure est tirée de la référence [27].

de diamètre $G_0/2$, selon :

$$(G' - G_0/2)^2 + G''^2 = G_0^2/4, \quad (3.3)$$

caractéristique d’un comportement viscoélastique Maxwellien, avec $G_0 = 230$ Pa. Le modèle de Maxwell ne permet pas d’ajuster correctement l’ensemble des données. Toutefois, nous considérerons que les valeurs de G_0 et τ_r ainsi obtenues permettent d’estimer les propriétés viscoélastiques du système.

3.2.2 Description du système sous écoulement

L’équipe de Cappelaere (LPLI, Metz, France) fut la première à étudier la rhéologie du système concentré CTAB/H₂O [27, 26, 25].

Les courbes d’écoulement obtenues à contrainte et à cisaillement imposés mettent en évidence deux branches stables (pour lesquelles $\partial\sigma/\partial\dot{\gamma} > 0$) à bas et haut cisaillement. Ces deux branches sont séparées par un plateau de contrainte σ_p compris entre $\dot{\gamma}_A$ et $\dot{\gamma}_B$. Pour les expériences à contrainte imposée, à $\sigma = \sigma_p$, le taux de cisaillement passe brusquement de $\dot{\gamma}_A$ à $\dot{\gamma}_B$; les cisaillements intermédiaires ne sont pas accessibles.

Ajoutons que les auteurs montrent que la mise à l’équilibre du système CTAB/H₂O est très lente dans la zone du plateau. La figure 3.5 présente des courbes d’écoulement enregistrées à contrainte imposée dans le système CTAB/H₂O concentré à environ 22 % en masse pour différents temps de balayage. Le temps nécessaire pour atteindre le plateau de contrainte à l’équilibre peut excéder 1 heure.

Lorsque l'on s'éloigne de la transition isotrope/nématique thermodynamique, soit en diminuant la concentration en tensioactif, soit en augmentant la température du système, le plateau est repoussé aux plus hautes contraintes et décalé vers les plus hauts cisaillements. Il semble donc que plus la distance à la transition I/N augmente, plus la valeur de la variable rhéologique qu'il faut imposer au système pour induire une phase orientée est élevée. Par ailleurs, lorsque la concentration du système devient suffisamment faible, la courbe d'écoulement obtenue à contrainte imposée ne présente plus de plateau ; une rhéofluidification progressive du système, bien décrite par une loi de puissance, est observée [27].

Les modèles théoriques de Cates *et al.*, qui relient l'existence d'un plateau de contrainte à une instabilité mécanique, ne permettent pas de prédire les valeurs du plateau de contrainte et du cisaillement à l'entrée du plateau obtenus sur le système CTAB/D₂O. Il semble donc qu'un autre mécanisme soit à l'origine du plateau de contrainte observé dans ce système. La proximité du système à la transition isotrope/nématique suggère que l'existence d'un plateau de contrainte pourrait être reliée à une transition de phase induite par le cisaillement. L'étude de la structure de ce système sous écoulement, effectuée par biréfringence et diffraction des neutrons, apporte quelques éléments de réponse.

Une transition de phase induite par le cisaillement ?

Des études de biréfringence sous écoulement mettent en évidence la nucléation et croissance d'une phase biréfringente le long de la zone du plateau de contrainte, caractéristique du phénomène de shear-banding. Cette bande biréfringente est en réalité divisée en plusieurs petites bandes d'intensités de biréfringence différentes, indiquant que l'orientation des micelles n'est pas homogène dans la phase induite. Ajoutons que la bande sombre restante, si elle est qualifiée d'isotrope, est en fait légèrement biréfringente, dénotant le caractère un peu anisotrope de la phase désordonnée. Cette légère anisotropie augmente à mesure que l'on s'approche de la transition isotrope/nématique, ce qui peut être interprété comme un effet prétransitionnel [27].

Dans la référence [25], l'évolution de la structure d'une solution de micelles géantes CTAB/D₂O concentrée à 18 % en masse dans un écoulement de Couette est étudiée par diffraction des neutrons. Cette expérience permet d'obtenir une information sur la distribution orientationnelle des micelles. Notons que le faisceau de neutrons est parallèle au gradient des vitesses, et que par conséquent, l'intensité reçue est intégrée sur toute la largeur de l'entrefer. Dans le domaine précédent le plateau de contrainte ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_A$), le spectre est un anneau isotrope. À partir de $\dot{\gamma}_A$, deux pics se superposent à l'anneau isotrope, démontrant l'orientation progressive des micelles dans une direction parallèle à l'écoulement. À mesure que l'on augmente $\dot{\gamma}$ le long du plateau de contrainte, l'organisation des micelles est de plus en plus anisotrope. Ce résultat est attribué à la croissance d'une bande orientée avec le cisaillement, mise en évidence par des expériences de biréfringence. En sortie du plateau, l'anisotropie est maximale. Un résultat intéressant de cette étude est que le facteur de structure enregistré en sortie du plateau est qualitativement similaire au facteur de structure de la phase nématique thermodynamique qui apparaît à la même température

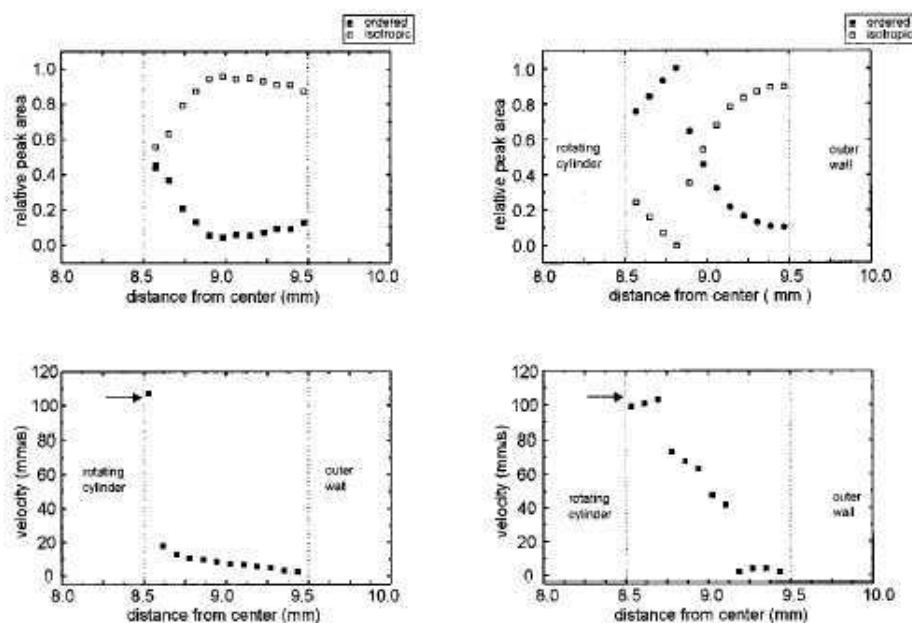


FIG. 3.6 – Profils du paramètre d'ordre (a) et de vitesse (b) obtenus par NMR sur une solution concentrée de CTAB/D₂O à 20 % en masse. Le cisaillement imposé est $\dot{\gamma} = 105 \text{ s}^{-1}$ et la température est $T = 40^\circ\text{C}$ (à droite) et $T = 41^\circ\text{C}$ (à gauche). Le temps d'acquisition est ici d'une heure et la résolution spatiale de $80 \mu\text{m}$. Une zone non cisailée est clairement visible au voisinage du rotor (à 8,5 mm) et correspond à une phase ordonnée. La figure est tirée de la référence [43].

à une concentration de 20 %. Ces résultats sont interprétés par les auteurs comme une preuve que ce système subit une transition du premier ordre induite par le cisaillement.

3.2.3 Interrogations concernant ce système ?

La structure sous écoulement et l'écoulement de solutions concentrées de CTAB sans sel dans du D₂O ont été également étudiées par spectroscopie et vélocimétrie NMR par l'équipe de Callaghan (Université de Massey, Palmerston North, Nouvelle Zélande) [42, 43]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, cette technique permet de combiner une mesure de l'ordre orientationnel des micelles géantes en plusieurs points de l'entrefer et l'enregistrement d'un profil de vitesse.

Les résultats obtenus par cette équipe ont suscité de nouvelles interrogations. Les auteurs ont en effet montré que la zone nématique ne correspond pas forcément à une bande fortement cisailée, remettant en cause les différents modèles de shear-banding existants. La figure 3.6(b) présente un profil de vitesse obtenu par vélocimétrie NMR dans le système CTAB/D₂O concentré à 20 % en masse. Au voisinage du rotor, une zone non cisailée d'ordre nématique est clairement identifiée. Pour expliquer ces résultats, les auteurs pro-

posent un modèle décrivant une transition entre une phase isotrope et une phase nématique très visqueuse induite par le cisaillement. La courbe d'écoulement modèle introduite a deux branches distinctes, l'une nématique, l'autre isotrope qui comprend la zone du plateau et la branche définie par $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_B$. L'apparition d'un plateau de contrainte est reliée à une instabilité mécanique apparaissant dans la phase isotrope. La viscosité élevée de la phase nématique est attribuée à l'apparition d'une texture d'échelle mésoscopique dans cette phase sous cisaillement.

Les auteurs soulignent également que des fluctuations importantes du champ de vitesse sont détectées. La résolution temporelle du dispositif NMR ne permet malheureusement pas de les résoudre. Ces fluctuations du champ de vitesse compliquent considérablement l'interprétation des données NMR. Notamment, l'apparition d'une zone non cisailée au voisinage du rotor pourrait être due à un effet de moyenne sur des profils de vitesse extrêmement fluctuants [53].

Seule une analyse de l'écoulement résolue en temps peut permettre d'apporter des réponses concernant le comportement sous écoulement de ce système concentré. Dans la suite nous allons donc présenter une étude détaillée du système CTAB/D₂O concentré à 20 % en masse (système identique à celui étudié par Fischer *et al.*) par une technique de vélocimétrie bien résolue en temps : la vélocimétrie ultrasonore.

3.2.4 Objectifs

L'objectif de ce chapitre est de décrire à la fois la structuration spatiale de l'écoulement dans le système CTAB/D₂O et son évolution dans le temps, à l'aide du dispositif de vélocimétrie ultrasonore présenté dans le chapitre 2. La résolution temporelle de cette technique est de l'ordre de la seconde dans la gamme de cisaillement qui nous intéresse.

Cette étude est tout d'abord destinée à élucider la présence d'une phase nématique fortement visqueuse mise en évidence lors de l'étude rhéophysique par NMR effectuée par Fischer *et al.* sur le même système CTAB/D₂O. Nous détaillerons également l'évolution transitoire de l'écoulement local dans la solution.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons tout d'abord étudier l'écoulement de la phase nématique thermodynamique de notre système obtenue à $T = 32^\circ\text{C}$. Le comportement spatio-temporel de la phase isotrope CTAB/D₂O sous écoulement sera ensuite précisément décrit. Le choix de deux températures d'étude différentes nous permettra de mettre en évidence l'influence de la distance à la transition de phase isotrope/nématique sur l'écoulement. Au cours de cette étude, nous verrons que la solution de micelles géantes glisse aux parois, et que le glissement n'est pas stationnaire, mais fluctue au cours du temps. Afin d'examiner l'influence de la dynamique du glissement sur l'écoulement, nous présenterons quelques expériences effectuées dans une cellule rhéologique sablée à une température de 45°C .

Ce chapitre est organisé comme suit : dans la section suivante, nous abordons le comportement rhéologique de la phase nématique à $T = 32^\circ\text{C}$. Les expériences menées dans la phase isotrope à $T = 41^\circ\text{C}$ et $T = 45^\circ\text{C}$ sont ensuite détaillées dans les sections 3.4 et 3.5. La section 3.6 concerne finalement l'influence du glissement sur l'écoulement.

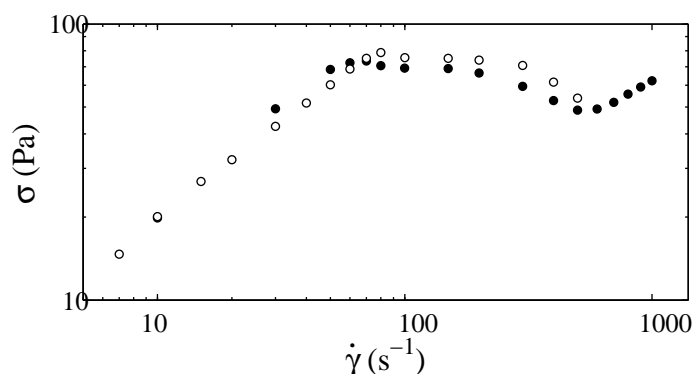


FIG. 3.7 – Courbes d’écoulement enregistrées à $T = 41^\circ\text{C}$ en géométrie cône-plan sur une solution de micelles géantes « pure » (●) et sur une solution de micelles géantesensemencée avec 1% en masse de diffuseurs (○).

3.2.5 Matériel et protocole expérimental

Préparation et caractérisation de l’échantillon Initialement transparent aux ultrasons, ce système estensemencé avec 1% en masse de billes de polystyrène synthétisées au laboratoire par A. Colin [111, 39] (voir le chapitre 2). ce qui permet d’enregistrer un signal de diffusion simple des ultrasons. Les diffuseurs sont assimilés à des traceurs lagrangiens se déplaçant en tout point à la même vitesse que le fluide en écoulement.

Nous avons vérifié que l’addition de ces diffuseurs n’avait pas d’influence majeure sur le comportement rhéologique de la phase de micelles géantes : comme le montre la figure 3.7, la courbe d’écoulement de la solution de micelles géantes reste qualitativement inchangée lorsque l’on y ajoute des diffuseurs à 1% en masse. Toutefois la valeur du plateau de contrainte passe de 69 à 76 Pa, et le cisaillement à l’entrée du plateau passe de $\dot{\gamma}_A = 50$ à $\dot{\gamma}_A = 80 \text{ s}^{-1}$. La rhéologie linéaire obtenue pour une solution de micelles géantes « pure », c’est à dire sans diffuseurs, est pratiquement superposable aux courbes obtenues sur notre systèmeensemencé (voir la figure 3.4) : la viscoélasticité du système n’est pas modifiée par l’ajout de diffuseurs.

La température de transition nématique-isotrope dans notre système est déterminée par microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés : à l’aide d’une platine Mettler, la température de l’échantillon confiné entre deux lames de verre est peu à peu augmentée jusqu’à disparition de la biréfringence. Dans notre échantillon, la transition isotrope-nématique se produit à $T=38^\circ\text{C}$ (voir figure 3.8). Notons dès à présent l’inhomogénéité de l’intensité de la biréfringence sur la figure 3.8(a), qui met en évidence la texture de la phase nématique.

Protocole expérimental commun à toutes les expériences

- Les échantillons préparés sont systématiquement stockés dans une étuve à 50°C pendant au moins 24 heures avant le début de chaque expérience. On se place ainsi au

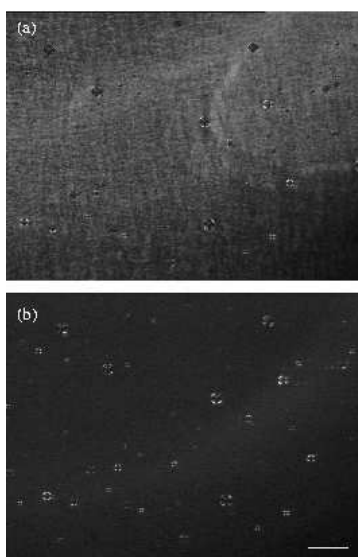


FIG. 3.8 – Clichés de microscopie optique présentant la phase de micelles géantes étudiée entre polariseur et analyseur croisés à (a) $T = 37^{\circ}\text{C}$ et (b) $T = 39^{\circ}\text{C}$. Le trait blanc sur la photo correspond à une distance de $100\ \mu\text{m}$. La disparition de la biréfringence, qui marque la transition entre une phase nématique et une phase isotrope, a lieu à $T = 38^{\circ}\text{C}$. Les croix de Malte sur les photos correspondent aux diffuseurs (billes de polystyrène) ajoutés à la solution.

dessus du point Krafft du CTAB (estimé à $T_k=25^\circ\text{C}$ dans la littérature) afin d'éviter la précipitation du tensioactif.

- Une circulation d'eau autour de l'échantillon permet de maintenir sa température constante à $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Après le chargement de l'échantillon dans la cellule de Couette, une demi-heure d'attente est nécessaire afin d'atteindre l'équilibre thermique.
- Toutes les expériences sont réalisées dans une cellule de Couette d'entrefer $e = 1$ mm, de dimensions du rotor $R_1 = 24$ mm et du stator $R_2 = 25$ mm et de hauteur $h = 30$ mm. Pour éviter l'évaporation de l'échantillon, un chapeau est posé au dessus de la cellule. L'étanchéité de l'échantillon vis à vis de l'extérieur est assurée par un joint de caoutchouc au niveau du stator, et par un joint liquide au niveau du rotor. Des analyses thermogravimétriques (ATG) sur un échantillon cisailé dans cette cellule nous ont permis de vérifier que la fraction massique en tensioactif restait constante après 6 heures d'expérience (ce qui correspond à la durée des expériences les plus longues).
- On enregistre simultanément la réponse en contrainte $\sigma(t)$ toutes les secondes et les profils de vitesse toutes les deux secondes.

Le protocole choisi pour l'enregistrement des données rhéologiques varie en fonction des expériences menées. Il sera précisé dans chaque cas.

3.3 Écoulement dans la phase nématique, à $T=32^\circ\text{C}$

3.3.1 Rhéologie globale et vélocimétrie

Comportement rhéologique global

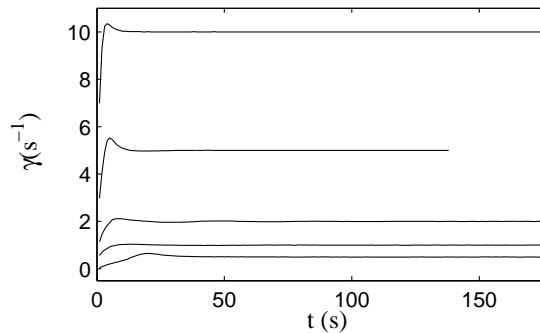


FIG. 3.9 – Paliers de cisaillement appliqués à $\dot{\gamma} = 0, 0,5, 1, 2, 5$ et 10 s^{-1} .

Le protocole rhéologique consiste à appliquer des paliers de cisaillement croissants entre 1 et 1000 s^{-1} à un même échantillon. Rappelons que le cisaillement est imposé grâce à une boucle de rétroaction informatique sur le couple Γ appliqué. Le temps caractéristique de la boucle de rétroaction est de l'ordre de 50 ms, ce qui est négligeable devant les temps caractéristiques des fluctuations du système. On vérifie bien sur la figure 3.9 que la boucle de rétroaction du rhéomètre permet de maintenir un cisaillement constant ($\delta\dot{\gamma}/\dot{\gamma} \simeq 0,1 \%$).

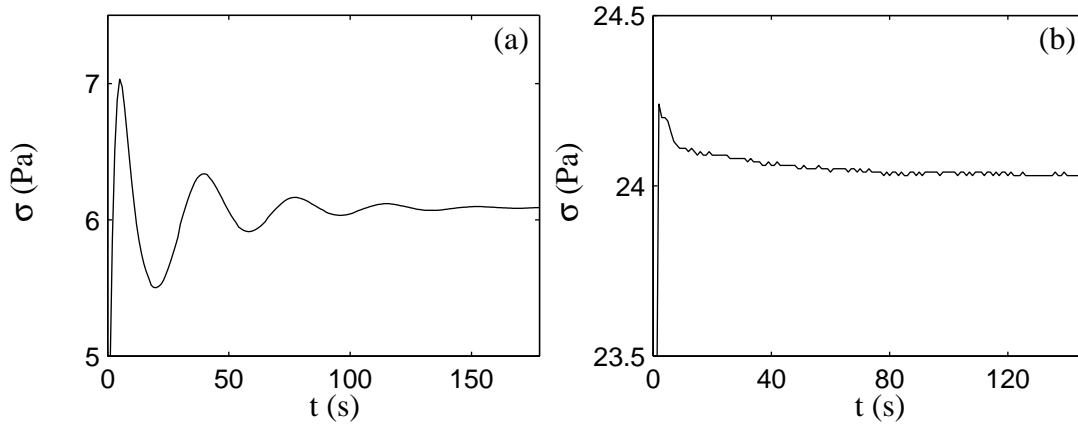


FIG. 3.10 – Réponses temporelles de la contrainte enregistrées pour des cisaillements appliqués de (a) $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ et (b) $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$.

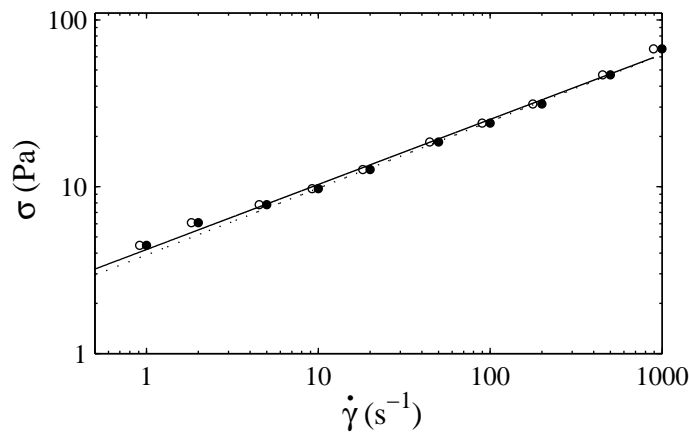


FIG. 3.11 – Courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ enregistrée à $T = 32^{\circ}\text{C}$ à cisaillement imposé (150 à 300 s par point) et obtenue en moyennant la réponse en contrainte sur les vingt dernières secondes de chaque palier. Les symboles pleins (●) sont les données brutes et les symboles ouverts (○) sont les données corrigées du glissement. La ligne en pointillés et le trait plein sont les meilleurs ajustements par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ respectivement de la courbe d'écoulement globale avec $A = 3,9 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-0,4}$ et $n = 0,4$ et des données corrigées du glissement avec $A = 4,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-0,39}$ et $n = 0,39$.

L'incrément entre les différents paliers de cisaillement est choisi de sorte à avoir un échantillonnage logarithmique des taux de cisaillement appliqués. À cette température, le temps de relaxation de la contrainte vers l'équilibre est de l'ordre de la minute (voir figure 3.10) quelque soit le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ appliqué. Cette procédure quasi-statique permet donc de décrire le comportement rhéologique à l'équilibre de la phase nématique.

Environ une minute après le début de chaque palier, quelques profils de vitesse sont enregistrés. L'intervalle de temps Δt entre chaque profil de vitesse dépend du taux de cisaillement appliqué (voir le chapitre 2).

Le tableau 3.1 résume la procédure expérimentale appliquée à cette température. Il indique la durée des paliers de cisaillement appliqués, le nombre de profils de vitesse enregistrés et l'intervalle temporel Δt entre les profils de vitesse.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
0,5	300	5	50
1	300	5	35
2	180	5	19
5	140	4	8
10	270	17	5
20	220	4	4
50 à 1000	150	5	2

TAB. 3.1 – Procédure expérimentale appliquée à $T = 32^\circ\text{C}$.

La courbe d'écoulement globale représentée figure 3.11 par les cercles pleins (\bullet) est obtenue en moyennant la contrainte sur les vingt dernières secondes de chaque palier. Cette courbe est une droite en échelles logarithmiques, et est bien ajustée par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ où $A = 3,9$ et $n = 0,4$ (3.11). La phase nématique est ainsi caractérisée par un comportement rhéologique non-newtonien rhéofluidifiant. Dans la gamme de cisaillements explorée ici, sa viscosité chute de 5 à 0,07 Pa.s. Notons que le courbe d'écoulement ne présente pas de « plateau de contrainte » comme c'est le cas, nous le verrons plus loin, dans la phase isotrope.

Étude locale de l'écoulement

Les vitesses locales dans l'échantillon sont mesurées par vélocimétrie ultrasonore simultanément à l'enregistrement de la courbe d'écoulement. La figure 3.12 présente la moyenne temporelle $\langle v(x) \rangle$ des profils de vitesse individuels $v(x)$ enregistrés à $\dot{\gamma} = 20, 50, 100$ et 200 s⁻¹. Les abscisses $x = 0$ et $x = 1$ correspondent respectivement aux positions du rotor et du stator. Les barres d'erreur sont de l'ordre de la taille des symboles, ce qui démontre la stationnarité de l'écoulement. Les profils de vitesse sont homogènes, mais révèlent l'existence de glissement au voisinage du rotor; en effet la vitesse de la solution de micelles géantes enregistrée au voisinage du rotor v_1 n'atteint jamais la vitesse du rotor v_0 .

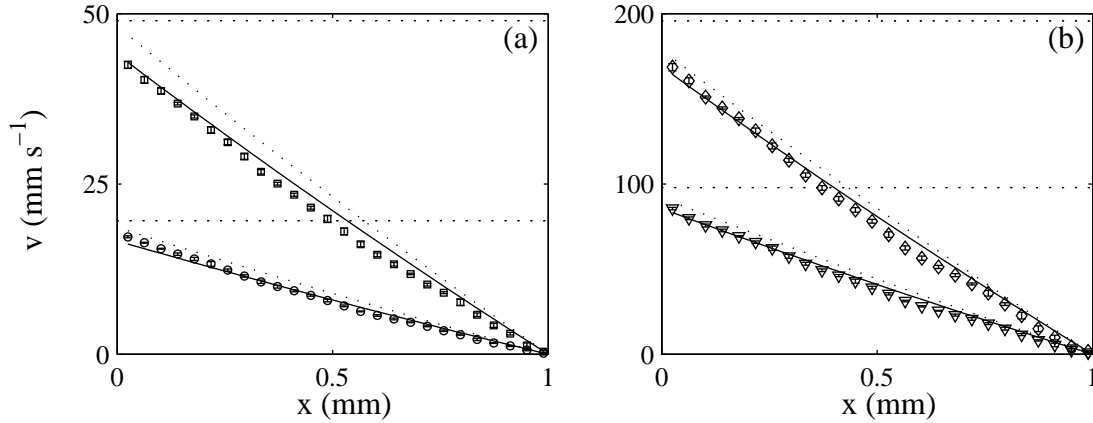


FIG. 3.12 – Profils de vitesse moyens $\langle v(x) \rangle$ enregistrés simultanément à la rhéologie globale dans une phase nématique de micelles géantes. Les cisaillements appliqués sont $\dot{\gamma} = 20$ (\circ), 50 (\square), 100 (∇) et 200 (\diamond) s^{-1} . Les lignes en pointillés horizontales indiquent les vitesses du rotor pour chaque cisaillement appliqué. Les profils de vitesse théoriques calculés pour une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $A = 4,2$ et $n = 0,39$ et $A = 3,9$ et $n = 0,4$ sont représentés respectivement en traits pleins et en traits pointillés (équation 4.23).

Une conséquence du glissement est que le cisaillement effectivement ressenti par l'échantillon $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}$ est inférieur au cisaillement appliqué par le rhéomètre. Rappelons que le cisaillement global $\dot{\gamma}$ est défini par le rhéomètre comme :

$$\dot{\gamma} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1(R_1 + R_2)} \frac{R_1 \Omega}{e} \quad (3.4)$$

Pour pouvoir comparer quantitativement le cisaillement « vrai » appliqué à l'échantillon et les données $(\sigma, \dot{\gamma})$ indiquées par le rhéomètre, il faut prendre en compte le terme géométrique $\frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1(R_1 + R_2)}$. On définit donc $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}$ comme :

$$\dot{\gamma}_{\text{vrai}} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1(R_1 + R_2)} \frac{v_1 - v_2 \frac{R_1}{R_2}}{e} \quad (3.5)$$

où v_1 et v_2 sont respectivement les vitesses du fluide mesurées au voisinage du rotor ($x = 0$) et du stator ($x = 1$). Le terme $v_2 \frac{R_1}{R_2}$ correspond à la vitesse au voisinage du stator v_2 corrigée de la rotation solide inhérente à la géométrie de Couette (toutefois cette correction est négligeable ici, la vitesse de l'échantillon près du stator étant presque nulle). Nous reviendrons sur ce point plus loin. La courbe d'écoulement « vraie » $\sigma = f(\dot{\gamma}_{\text{vrai}})$ est représentée en symboles ouverts figure 3.11. Le comportement rhéologique « vrai » de la phase nématique du système CTAB/D₂O est rhéofluidifiant, et bien ajusté par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $A = 4,2$ et $n = 0,39$, similaire à celle déduite des données rhéologiques globales.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse des données, nous avons voulu tester la compatibilité de la loi rhéologique globale avec le comportement local de la phase nématique cisailée. Chaque profil de vitesse permet d'accéder au comportement rhéologique local de l'échantillon. En effet, en géométrie de Couette, à chaque position de l'entrefer x correspond une contrainte locale $\sigma(x)$ définie comme :

$$\sigma(x) = \frac{\Gamma}{2\pi H(R_1 + x)^2}, \quad (3.6)$$

où Γ est le torque appliqué sur l'axe du rotor. Cette définition provient de la continuité de la contrainte dans l'entrefer de la cellule qui impose que $\nabla \cdot \bar{\sigma} = 0$. La dérivée locale des profils de vitesse permet en outre d'estimer le cisaillement local $\dot{\gamma}(x)$. En coordonnées polaires, cette dérivée est donnée par :

$$\dot{\gamma}(x) = -(R_1 + x) \frac{\partial \langle v(x) \rangle}{\partial x} \frac{1}{R_1 + x}. \quad (3.7)$$

Supposons maintenant que le comportement rhéologique local est bien décrit par une loi de puissance $\sigma(x) = A\dot{\gamma}(x)^n$. À partir de cette expression et des équations 3.7 et 3.6, on peut alors calculer le profil de vitesse théorique attendu pour un fluide décrit par une loi de puissance [98] :

$$v(x) = v_2 \frac{(R_1 + x)}{R_2} + (R_1 + x) \frac{n}{2} \left[\frac{\Gamma}{2\pi H R_2^2 A} \right]^{1/n} \left[\left(\frac{R_2}{R_1 + x} \right)^{2/n} - 1 \right].$$

Le terme $v_2 \frac{(R_1 + x)}{R_2}$ correspond à la rotation solide dont nous avons mentionné l'existence précédemment. Les profils théoriques d'un fluide à loi de puissance $\sigma(x) = A\dot{\gamma}(x)^n$ sont tracés en trait plein et en ligne pointillés sur la figure 3.12 pour les jeux de paramètres (A , n) déduits des ajustements de la courbe d'écoulement globale et de la courbe d'écoulement vraie respectivement (figure 3.11). Les profils de vitesse sont bien ajustés par la loi de puissance déduite des données corrigées du glissement, sauf à $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ où la courbure du profil expérimental n'est pas bien reproduite. On vérifie ainsi la bonne adéquation entre les données rhéologiques globales corrigées du glissement et le comportement rhéologique local dans la phase nématique cisailée.

Par contre, la loi de puissance déduite des données rhéologiques globales ne permet pas d'ajuster convenablement les profils de vitesse expérimentaux. Ce résultat illustre l'intérêt des mesures locales pour décrire le comportement rhéologique d'un fluide. Même lorsque l'écoulement est homogène, en présence de glissement aux parois, la loi rhéologique globale déduite de mesures rhéologiques classiques ne donne qu'une estimation du comportement rhéologique local dans le fluide.

Origine de la rhéofluidification dans une phase nématique

Dans les références [96, 13], les auteurs étudient le comportement sous écoulement de la phase nématique d'un système de micelles géantes concentré (Cetylpyridium/Hexanol/NaCl).

Ils montrent ainsi que, comme dans les polymères cristaux liquides nématiques, la texture d'une phase nématique de micelles géantes est caractérisée par la présence de domaines, dont les dimensions sont de l'ordre de la dizaine de microns, dans lesquels l'orientation moyenne des micelles est homogène. Dans chaque domaine, le directeur de la phase nématique est orienté suivant une direction privilégiée. Cette organisation en polydomaines est à l'origine de la *texture* de la phase nématique. Cette *texture* est mise en évidence sur les clichés présentés figure 3.8 : l'inhomogénéité de la biréfringence est la conséquence directe de la présence de polydomaines d'orientations variables [96].

Le cisaillement d'une phase nématique a pour effet d'orienter les micelles contenues dans chacun des domaines dans la direction de l'écoulement. Le cisaillement crée ainsi une orientation homogène de tout l'échantillon, sans défaut apparent ; les polydomaines disparaissent pour laisser place à un seul monodomaine orienté suivant la direction de l'écoulement. On explique ainsi le caractère rhéo-fluidifiant de la phase de micelles géantes nématique : l'orientation des polydomaines induit la diminution de la viscosité de la phase. Il s'agit donc d'un couplage entre la structure du fluide et l'écoulement.

Ajoutons que pour des cisaillements appliqués $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$ les relaxations de la contrainte $\sigma(t)$ passent par un régime transitoire caractérisé par des oscillations amorties de la contrainte (figure 3.10(a)). Ces oscillations, qui ont été mises en évidence pour la première fois dans les polymères cristaux liquides [79], sont dues à une instabilité temporelle du directeur du nématique dans chaque domaine : sous cisaillement, la direction moyenne des micelles oscille périodiquement (c'est l'instabilité de *tumbling* [59]).

3.3.2 Analyse du glissement aux parois dans la phase nématique

Cette section présente une étude plus approfondie du phénomène de glissement aux parois mis en évidence sur les profils de vitesse. Afin de quantifier le phénomène de glissement, on définit la vitesse de glissement au rotor v_{s1} comme la différence entre la vitesse du rotor v_0 et la vitesse du fluide au rotor v_1

$$v_{s1} = v_0 - v_1 \quad (3.8)$$

et la vitesse de glissement au stator v_{s2} comme la vitesse du fluide au stator v_2

$$v_{s2} = v_2. \quad (3.9)$$

Plus précisément, les vitesses du fluide près des parois v_1 et v_2 sont déduites par extrapolation linéaire des profils de vitesse en respectivement $x = 0 \text{ mm}$ et $x = 1 \text{ mm}$. Pour cela, les profils de vitesse sont ajustés par une droite sur 3 points au voisinage de chaque paroi.

Pour prendre en compte l'inhomogénéité de la contrainte en géométrie de Couette, qui est de l'ordre de 8% dans un entrefer de 1 mm, l'évolution des vitesses de glissement à chaque paroi v_{si} est présentée en fonction de la contrainte locale à la paroi considérée σ_i où $i=1$ se rapporte au rotor et $i=2$ au stator. Les valeurs de la contrainte aux parois sont

déduites de l'équation 3.6 :

$$\sigma_1 = \frac{2R_2^2}{R_1^2 + R_2^2} \sigma, \quad (3.10)$$

$$\sigma_2 = \frac{2R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \sigma \quad (3.11)$$

où σ est la contrainte globale enregistrée par le rhéomètre. L'évolution des vitesses de glissement est résumée figure 3.13.

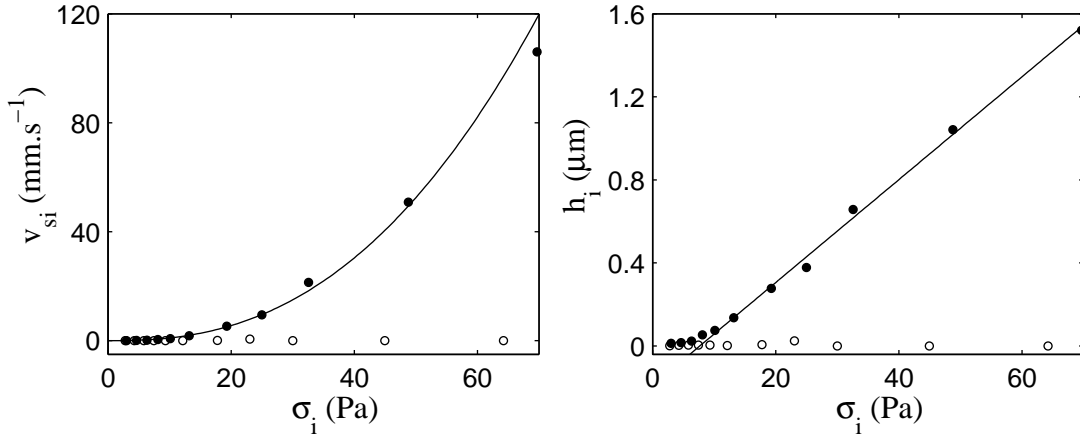


FIG. 3.13 – (a) Vitesses de glissement en fonction de la contrainte : v_{s1} en fonction de σ_1 au rotor (●) et v_{s2} en fonction de σ_2 au stator (○). Le trait plein est la loi $v_{s1} = 3,5 \cdot 10^{-3} \sigma_1^{2,45}$. (b) Épaisseur des films de lubrification au rotor h_1 (●) et au stator h_2 (○).

Cette figure révèle qu'à contrainte locale fixée, la phase nématique glisse préférentiellement au rotor. Dès lors, on peut conclure que l'interaction du fluide avec la paroi n'est pas la même selon que l'on se trouve au rotor ou au stator. La vitesse de glissement au rotor v_{s1} augmente en fonction de la contrainte au rotor σ_1 . Le meilleur ajustement de la courbe $v_{s1} = f(\sigma_1)$ est la loi $v_{s1} = \sigma_1^{2,45}$ comme le montre le trait plein figure 3.13(a).

Dans les fluides complexes, l'origine du glissement est souvent attribuée à l'existence de films de lubrification peu visqueux localisés au voisinage des parois [4]. Ces films fortement cisailés ont une épaisseur très faible. Par conséquent, l'échantillon en volume semble glisser aux parois : on parle de glissement *apparent*.

Une idée assez intuitive qui pourrait expliquer l'apparition de glissement dans une phase nématique est une augmentation de l'ordre nématique au voisinage des parois, qui induirait une diminution de la viscosité du fluide dans une fine bande située près des parois, créant ainsi un film de lubrification de faible viscosité. Toutefois, si cette hypothèse était avérée, la loi de glissement $v_{si} = f(\sigma_i)$ devrait être la même au rotor et au stator.

L'hypothèse que nous faisons dans la suite est que ces films de lubrification résultent d'une déplétion des micelles au voisinage des parois. L'origine d'un tel phénomène sera

discutée dans la suite. Les vitesses de glissement définies précédemment correspondent à la différence des vitesses dans le film ; ainsi la quantité v_{si}/h_i où h_i est l'épaisseur des films à chaque paroi définit le cisaillement dans le film. Cette quantité peut être estimée via la relation $v_{si}/h_i = \sigma_i/\eta_f$ où η_f est la viscosité du film. On a donc :

$$h_i = \frac{\eta_f v_{si}}{\sigma_i} \quad (3.12)$$

Généralement, on assimile η_f à la viscosité du solvant, soit 10^{-3} Pa.s dans le D_2O . L'évolution de l'épaisseur des films de glissement est représentée figure 3.13(b). L'épaisseur de la couche de glissement au rotor est de 10 nm aux faibles contraintes, ce qui est du même ordre de grandeur que la distance entre les micelles (voir le paragraphe 3.3.3). Aux plus fortes contraintes, l'épaisseur du film est multipliée par 150 et atteint $1,5 \mu\text{m}$. Une déplétion importante des micelles est donc mise en évidence lorsque la contrainte à la paroi augmente.

Origine des films de lubrification dans la phase nématique

Dans le cas des polymères, assimilable au cas des micelles géantes, différentes causes existent qui peuvent mener à une déplétion des macromolécules aux parois (effets électrostatiques, entropiques...) [4]. Cependant, les mécanismes de déplétion ne permettent pas d'expliquer pourquoi la phase nématique glisse préférentiellement au rotor.

Une hypothèse compatible avec la dissymétrie du glissement au rotor et au stator est un effet de migration des micelles géantes du rotor vers le stator, sous l'effet, par exemple, de la force centrifuge. Notons toutefois que le D_2O qui est ici le solvant de notre solution de micelles est un fluide de densité $d=1,1$. Pour qu'une force centrifuge puisse pousser les micelles vers le stator, il faut que les micelles elles-mêmes aient une densité suffisamment élevée.

Une dernière explication que l'on peut prendre en compte pour expliquer la dissymétrie de la loi de glissement est que la paroi du rotor serait plus « lisse » que la paroi du stator. Rappelons toutefois tous les éléments de la cellule de couette sont réalisés dans le même matériau (plexiglas).

3.3.3 Étude de la structure de la phase nématique par diffraction des rayons X

Dans cette dernière section, nous présentons les résultats d'une étude structurale de la phase nématique sous écoulement réalisée par diffraction des rayons X à l'ESRF (Grenoble, France, expérience sc1393). En particulier, nous mettons en évidence un couplage entre la structure de la phase nématique et l'écoulement. Le dispositif expérimental utilisé est décrit dans le chapitre 2. La solution de micelles géantes est confinée dans une cellule de Couette thermostatée à 30°C . La figure 3.14 présente les spectres obtenus pour un échantillon au repos (a) et cisailé à $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$ (b).

Les vecteurs d'onde \mathbf{q}_v et \mathbf{q}_ω représentés sur la figure correspondent aux directions de l'écoulement et de la vorticité dans l'espace direct. Les graphiques sont tracés pour des

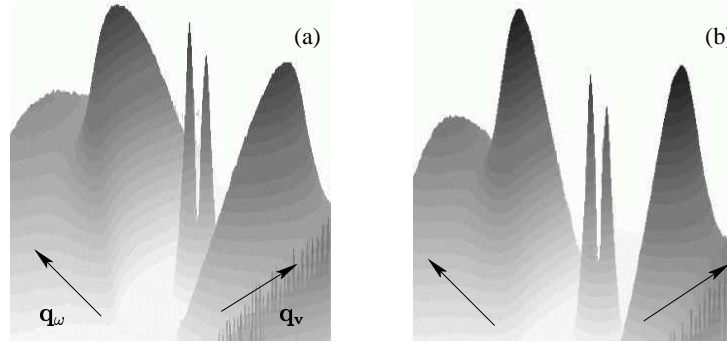


FIG. 3.14 – Spectres RX obtenus à $T = 30^\circ\text{C}$ (a) au repos et (b) à $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$. L'intensité de diffraction est enregistrée le long des axes réciproques ($\mathbf{q}_v, \mathbf{q}_\omega$) pour des normes du vecteur d'onde diffracté \mathbf{q} comprises entre 0 et 2 nm^{-1} .

normes des vecteurs d'onde comprises entre 0 et 2 nm^{-1} . L'anisotropie des figures de diffraction est caractérisée par deux pics en forme de croissants dans la direction \mathbf{q}_ω , ce qui indique l'alignement des micelles dans la direction de l'écoulement. Sous cisaillement, on observe un affinement de la largeur des pics. La largeur des pics est liée à la distribution des directeurs de la phase nématique : un affinement des pics correspond à une augmentation du paramètre d'ordre orientationnel. Le changement de forme des pics souligne ainsi l'intensification de l'ordre orientationnel nématique sous cisaillement.

La position des pics permet en outre d'estimer la distance moyenne entre les micelles. Dans la direction \mathbf{q}_ω , l'intensité reçue par le détecteur est toujours maximale à $\|\mathbf{q}\| = \|\mathbf{q}_{\text{max}}\| = 0,82 \text{ nm}^{-1}$, au repos et sous cisaillement. Ce maximum d'intensité est la signature d'un ordre translationnel à courte portée entre les micelles. La distance moyenne entre les centres de masse des micelles peut être grossièrement estimée par la relation $2\pi/\|\mathbf{q}_{\text{max}}\| = 7,65 \text{ nm}$. Ces spectres montrent que la distance entre les micelles n'est pas affectée par l'écoulement ; seule leur ordre orientationnel à longue portée augmente. L'homogénéisation de la texture de la phase nématique, décrite précédemment, permet d'interpréter l'augmentation de l'ordre orientationnel de la phase nématique sous cisaillement [96].

3.3.4 Résumé de l'étude sur la phase nématique du système CTAB/D₂O

Dans cette première partie, nous avons confirmé que la phase nématique du système CTAB/D₂O n'est pas un « gel » visqueux. Les quelques résultats obtenus sur la phase nématique du système concentré CTAB/D₂O mettent en évidence un comportement similaire à celui décrit dans une étude détaillée de la phase nématique d'un autre système concentré (CpCl/Hex) [13, 96]. Nous avons apporté une description locale de l'écoulement de ce système, et mis en évidence la présence de glissement aux parois, préférentiellement au voisinage du rotor.

3.4 Écoulement dans la phase isotrope, à $T=41^\circ\text{C}$

Dans cette section nous étudions le comportement de la phase isotrope à $T = 41^\circ\text{C}$, soit trois degrés au dessus de la transition isotrope-nématique.

Dans un premier temps, nous présentons les résultats obtenus pendant l'enregistrement de la courbe d'écoulement par application de paliers de cisaillements croissants. Cette procédure est similaire à celle utilisée par Fischer *et al.* dans les références [42, 43].

Dans un second paragraphe, nous étudions la mise en écoulement de notre solution après un saut de cisaillement. Cette étude du comportement transitoire de la solution de micelles géantes sous écoulement nous permet de mettre en évidence une mise à l'équilibre lente du système.

3.4.1 Procédure par application de paliers de cisaillement croissants

Rhéologie globale et vélocimétrie

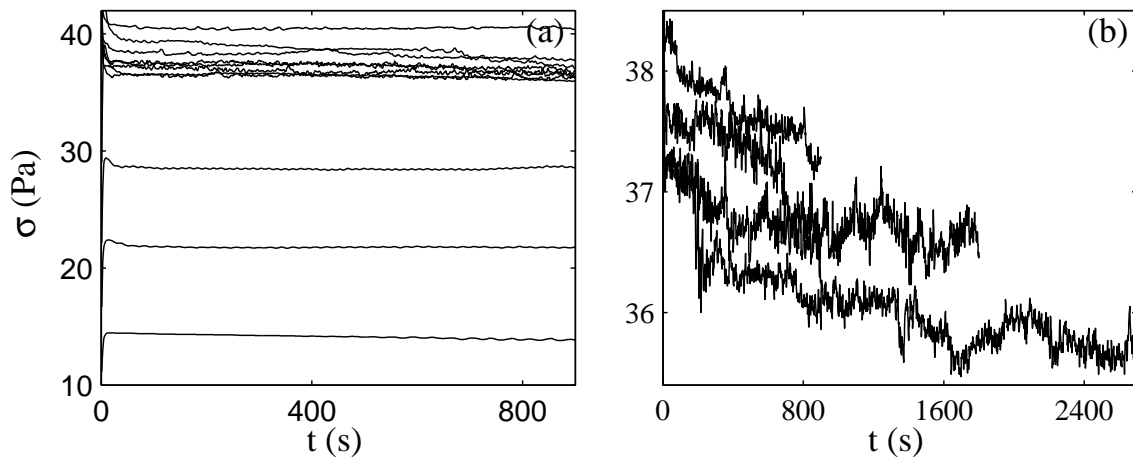


FIG. 3.15 – (a) Réponses temporelles $\sigma(t)$ à $T = 41^\circ\text{C}$ pendant l'enregistrement d'une courbe d'écoulement. (b) Zoom sur $\sigma(t)$ pour des cisaillements appliqués dans le plateau de contrainte $\dot{\gamma} = 38, 66, 76$ et 118 s^{-1} .

Le protocole rhéologique utilisé consiste à appliquer des paliers de cisaillements croissants d'une durée minimale de 900 s sur un même échantillon. Il n'y a pas de temps de repos entre chaque palier : on applique successivement les cisaillements sans passer par un palier à cisaillement nul. Notons que pour bien capturer la dynamique des profils de vitesse enregistrés simultanément dans le plateau, la durée des paliers à $\dot{\gamma} = 38$ et $\dot{\gamma} = 66 \text{ s}^{-1}$ a été prolongée jusque respectivement 2700 s et 1800 s. La procédure expérimentale est résumée dans le tableau 3.2.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
0,095 à 28,4	900	aucun	×
38	2700	870	3
47	900	300	3
66	1800	560	3
76	900	300	3
95	900	300	3
118, 142	900	aucun	×
189	900	300	3
236	900	300	3
284	900	300	3
378	900	300	3

TAB. 3.2 – Procédure « quasistatique » à $T = 41^\circ\text{C}$.

La figure 3.15(a) présente les réponses temporelles de la contrainte $\sigma(t)$. Notons la présence d'un « pic » de contrainte au début des paliers de cisaillement $\dot{\gamma} = 5$ et 7 s^{-1} . Cet « overshoot » est une réponse purement mécanique du système, qui réagit aux temps courts comme un solide élastique [6].

On remarque que des fluctuations importantes de la contrainte apparaissent pour $\dot{\gamma} \geq 10 \text{ s}^{-1}$ (figure 3.15(b)), c'est à dire dans la zone du plateau de contrainte. Les amplitudes des fluctuations $\delta\sigma/\sigma$ atteignent alors 1,5 %, alors qu'elles ne sont que de 0,1 % pour $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$. Ajoutons que ces fluctuations n'ont aucune répercussion sur le cisaillement appliqué : comme nous l'avons mis en évidence dans la section précédente, les fluctuations du cisaillement $\delta\dot{\gamma}/\dot{\gamma}$ sont faibles : ici, elles restent inférieures à 0,5 %. Les paliers de cisaillement enregistrés sont similaires aux paliers de la figure 3.9, page 70.

La courbe d'écoulement représentée figure 3.16 est obtenue en moyennant la réponse en contrainte $\sigma(t)$ sur les 100 dernières secondes de chaque palier. Cette courbe d'écoulement est caractérisée par un plateau de contrainte situé entre $\dot{\gamma}_A = 10 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_B = 200 \text{ s}^{-1}$. La contrainte enregistrée sur le plateau est $\sigma_p = 36,5 \pm 0,7 \text{ Pa}$.

Étude locale de l'écoulement

Les profils de vitesse sont enregistrés simultanément aux données rhéologiques globales, dans la zone du plateau, sur toute la durée des paliers. Afin de décrire l'écoulement local de la solution de micelles géantes correspondant à la courbe d'écoulement, nous présentons tout d'abord la moyenne temporelle des vitesses $\langle v(x) \rangle$ sur les 100 dernières secondes de chaque palier (figure 3.17). Le comportement transitoire sera décrit plus en détail au paragraphe 3.4.2.

Dans la zone du plateau, l'écoulement est spatialement inhomogène : deux bandes de cisaillements distincts coexistent dans l'entrefer de la cellule. Les valeurs des cisaillements supporté par les bandes évoluent le long du plateau entre $\dot{\gamma}_l = 5$ et 10 s^{-1} pour la bande

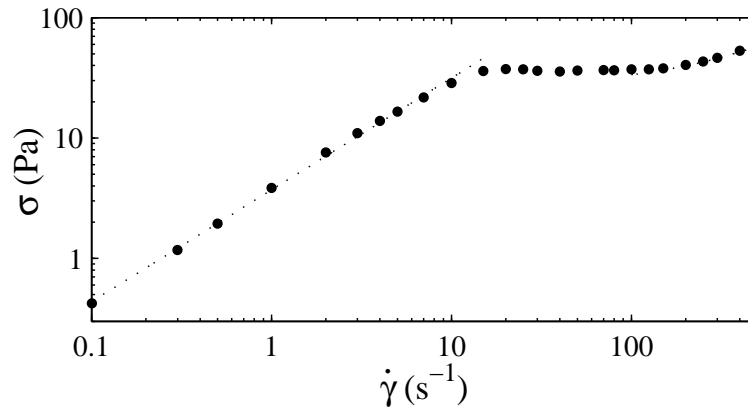


FIG. 3.16 – Courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ obtenue à $T = 41^\circ\text{C}$ à taux de cisaillement imposé (900 s par point) en moyennant la contrainte de cisaillement sur les 100 dernières secondes de chaque palier. Les traits en pointillés sont les ajustements des branches situées avant et après le plateau par respectivement une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $A = 3, 7$ et $n = 0, 93$ et un fluide de Bingham $\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}$ avec $\sigma_0 = 27, 5$ Pa et $\eta = 0, 06$ Pa.s.

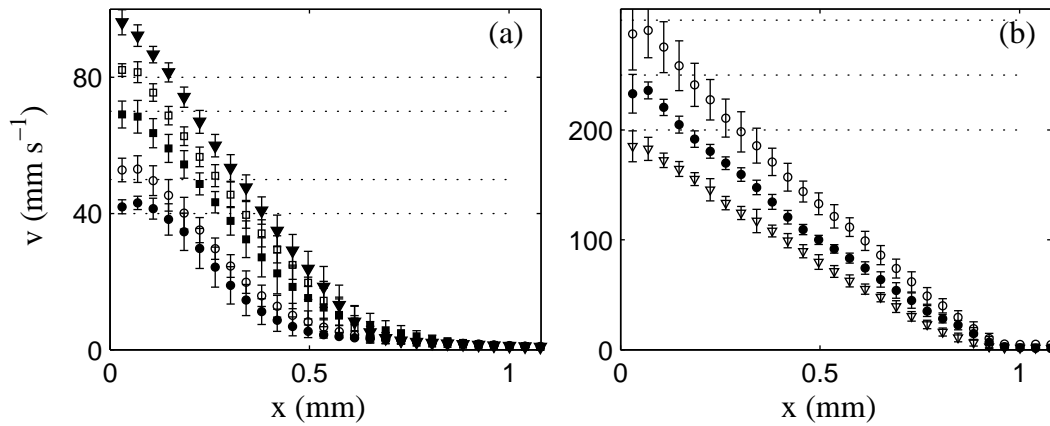


FIG. 3.17 – Moyennes temporelles des profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ sur les 100 dernières secondes de chaque palier enregistrés à (a) 38 (\bullet), 47 (\circ), 66 (\blacksquare) et 76 s^{-1} (\square) (b) 95 (\bullet), 189 (\circ) 236 (\blacksquare) et 284 s^{-1} (\square). Les lignes en pointillés indiquent les vitesses du rotor pour chaque cisaillement appliqué.

faiblement cisailée, et $\dot{\gamma}_h = 120$ et 300 s^{-1} pour la bande fortement cisailée. Comme nous l'avons rappelé dans la section 3.1, l'existence d'un plateau de contrainte dans les solutions de micelles géantes est associée à une « séparation » de l'écoulement en deux bandes de cisaillements distincts qui sont exactement les cisaillements en entrée et en sortie du plateau de contrainte $\dot{\gamma}_A$ et $\dot{\gamma}_B$. Les profils enregistrés à $\dot{\gamma} < 200 \text{ s}^{-1}$ ne sont à priori pas compatibles avec cette image puisque les cisaillements supportés par les bandes de cisaillement $\dot{\gamma}_l$ et $\dot{\gamma}_h$ ne sont pas constants, même s'ils restent du même ordre de grandeur que les cisaillements en entrée et en sortie de plateau sur la courbe d'écoulement globale. Nous testerons plus précisément la compatibilité de l'écoulement local avec un scénario de shear-banding dans le paragraphe suivant.

À mesure que l'on augmente le cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$, on assiste à la croissance de la bande peu visqueuse (figure 3.17(a)). À $\dot{\gamma} = 284 \text{ s}^{-1}$, cette bande a quasiment rempli l'entrefer de la cellule (figure 3.17(b)).

Pour $\dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$, on note au voisinage du rotor la présence d'une bande non cisailée d'épaisseur $100 \mu\text{m}$. Cette bande est similaire à celle mise en évidence par Fischer *et al.*. Une description plus détaillée de ce phénomène sera donnée lors de l'analyse des profils de vitesse individuels. Pour l'instant, nous nous focalisons sur l'évolution des profils « moyens » le long de la courbe d'écoulement.

Ajoutons qu'aucun glissement n'est, en moyenne, détecté. Les barres d'erreur mettent en évidence des fluctuations du champ de vitesse qui peuvent atteindre 12 %. Ces fluctuations seront décrites dans le paragraphe 3.4.1.

Un scénario de « shear-banding » ?

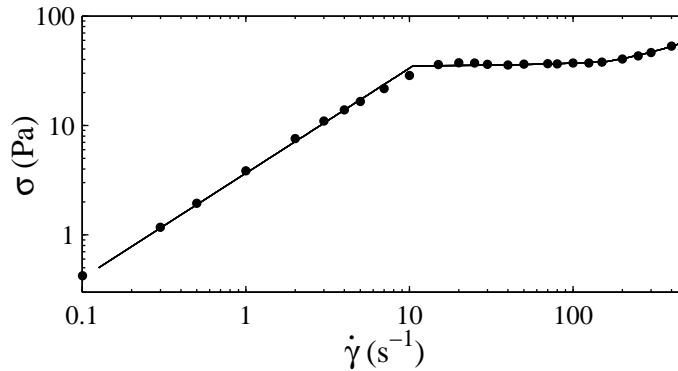


FIG. 3.18 – Courbe d'écoulement expérimentale (●) superposée à la courbe d'écoulement « théorique » (trait plein) pour $\sigma^* = 34,8 \text{ Pa}$.

Dans ce paragraphe, nous analysons plus précisément les profils de vitesse afin de savoir si le scénario de shear-banding décrit dans la section 3.1.1 s'applique à nos données.

Nous allons donc vérifier si les données rhéologiques globales permettent de remonter aux profils de vitesse. Pour cela, nous allons calculer les profils de vitesse théoriques

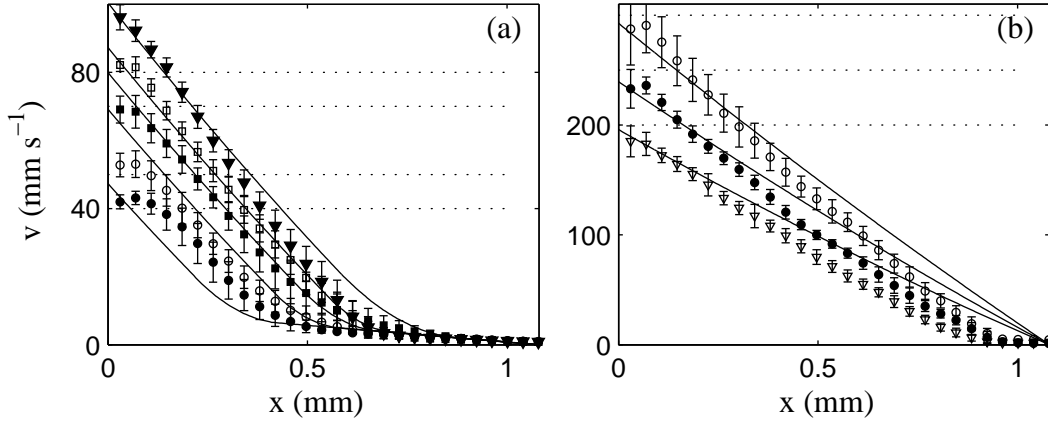


FIG. 3.19 – Ajustement des profils expérimentaux $\langle v(x) \rangle$ par les profils théoriques donnés par les équations 3.4.1 et 3.4.1 (lignes en trait plein) pour $\sigma^* = 34,8$ Pa. Les cisaillements appliqués sont (a) 38 (\bullet), 47 (\circ), 66 (\blacksquare) et 76 s^{-1} (\square) (b) 95 (\bullet), 189 (\circ), 236 (\blacksquare) et 284 s^{-1} (\square). Les pointillés indiquent la vitesse du rotor.

correspondant aux données rhéologiques globales enregistrées par le rhéomètre. Nous nous demanderons ensuite si ces profils théoriques reproduisent bien les données expérimentales. Cette approche est décrite dans les références [99, 97].

Procédure appliquée pour la détermination des profils théoriques Les profils théoriques sont déduits des données rhéologiques globales comme suit :

- en dehors de la zone de coexistence, le comportement rhéologique local de la solution de micelles géantes est donné par les ajustements de la courbe d'écoulement globale pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_A$ et $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_B$;
- ce comportement rhéologique local est ensuite extrapolé dans la zone de coexistence. Le comportement rhéologique local dans les deux bandes cisillées à $\dot{\gamma}_l$ et $\dot{\gamma}_h$ est alors donné par les ajustements de la courbe d'écoulement globale pour respectivement $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_A$ et $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_B$;
- la valeur de la contrainte σ^* est définie expérimentalement, à partir de la position de l'interface entre les bandes. Nous la fixons à $\sigma^* = 34,8$ Pa. Notons qu'en géométrie de Couette, ce plateau présente une légère pente due à l'inhomogénéité de la contrainte dans l'entrefer. En effet, en géométrie de Couette, on entre dans le plateau lorsque $\sigma^* = \sigma_1$, où σ_1 est la contrainte au voisinage du rotor. On sort du plateau de contrainte lorsque $\sigma^* = \sigma_2$, où σ_2 est la contrainte près du stator, c'est à dire lorsque $\sigma(x) > \sigma^*$ pour tout point x de l'entrefer. La contrainte globale σ augmente de σ_1 à σ_2 entre le début et la fin du plateau, ce qui dans notre géométrie conduit à une pente de :

$$\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_1} = 1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \simeq 8\%. \quad (3.13)$$

Détermination des lois rhéologiques globales La branche située avant le plateau ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_A$) est bien ajustée par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $n = 0,93$ et $A = 3,7$ Pa.s^{0,93}. Son comportement rhéologique est donc quasiment newtonien. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_B$, nous ajustons les données rhéologiques globales par un fluide de Bingham $\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}$ avec $\sigma_0 = 27,5$ Pa et $\eta = 0,061$ Pa.s [99].

Notons que comme nous l'avons évoqué dans l'introduction de ce manuscrit, les variables rhéologiques globales enregistrée par le rhéomètre en géométrie de Couette sont déduites du torque Γ appliqué sur l'axe et de la vitesse de rotation du rotor Ω dans l'hypothèse où le comportement du fluide est newtonien. La loi rhéologique globale ainsi mesurée n'est donc pas exactement équivalente à la loi rhéologique locale d'un fluide non newtonien. Toutefois pour les modèles rhéologiques que nous allons appliquer (loi de puissance et fluide de Bingham) et dans la géométrie utilisée, l'écart entre les lois rhéologiques globales et locales est infime et on peut donc confondre la loi d'écoulement mesurée avec le comportement local de l'échantillon (voir le chapitre 1, paragraphe 1.2.5, page 21).

Calcul des profils de vitesse Les profils de vitesse théoriques correspondant aux lois rhéologiques ainsi définies sont obtenus à partir des équations de la contrainte locale $\sigma(x)$ et du cisaillement local $\dot{\gamma}(x)$ donnés par :

$$\sigma(x) = \sigma_1 \left(\frac{R_1}{R_1 + x} \right)^2 \quad (3.14)$$

$$\dot{\gamma}(x) = -(R_1 + x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{v(x)}{R_1 + x} \quad (3.15)$$

– Pour une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$, cela conduit à :

$$v_{pl}(x) = v_2 \frac{(R_1 + x)}{R_2} + (R_1 + x) \frac{n}{2} \left[\frac{\sigma_1}{A} \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \right]^{1/n} \left[\left(\frac{R_2}{R_1 + x} \right)^{2/n} - 1 \right].$$

– Pour un fluide de Bingham $\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}$, le profil de vitesse correspondant est donné par :

$$v_b(x) = v_2 \frac{R_1 + x}{R_2} + \frac{R_1 + x}{\eta} \left\{ \frac{\sigma_1}{2} \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \left[\left(\frac{R_2}{R_1 + x} \right)^2 - 1 \right] + \sigma_0 \ln \left(\frac{R_1 + x}{R_2} \right) \right\}. \quad (3.16)$$

On détermine ensuite les profils de vitesse théoriques attendus en géométrie de Couette, et ce pour différentes contraintes globales σ . Cela nécessite de prendre en compte l'inhomogénéité de la contrainte dans la cellule. Les vitesses locales $v(x)$ sont donc définies en fonction de la valeur de la contrainte locale $\sigma(x)$. La méthode de calcul des vitesses locales dans l'entrefer de la cellule de Couette est détaillée dans la suite :

- si, pour tout point x de l'entrefer $\sigma(x) < \sigma^*$, alors l'écoulement est homogène et décrit par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$. On a donc $v(x) = v_{pl}(x)$.
- si pour tout point x de l'entrefer $\sigma(x) > \sigma^*$, alors l'écoulement est homogène et décrit par un fluide de Bingham $\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}$. On a donc $v(x) = v_b(x)$.
- si il existe une position dans l'entrefer δ telle que $\sigma(\delta) = \sigma^*$, alors il y a coexistence entre deux bandes de cisaillements. Le profil de vitesse local est alors donné par :

$$v(x) = v_{pl}(x) \text{ pour } \delta < x < R_2 \quad (3.17)$$

$$v(x) = \frac{R_1 + x}{\eta} \left\{ \frac{\sigma_1}{2} \left(\frac{R_1}{R_1 + \delta} \right)^2 \left[\left(\frac{R_1 + \delta}{R_1 + x} \right)^2 - 1 \right] + \sigma_0 \ln \left(\frac{R_1 + x}{R_1 + \delta} \right) \right\}$$

$$+ v_2 \frac{(R_1 + x)}{R_2} + (R_1 + x) \frac{n}{2} \left[\frac{\sigma_1}{A} \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \right]^{1/n} \left[\left(\frac{R_2}{R_1 + \delta} \right)^{2/n} - 1 \right], \text{ pour } 0 < x < \delta.$$

Pour chaque contrainte appliquée entre 0 et 60 Pa, on calcule un profil de vitesse théorique. Grâce à la relation :

$$\dot{\gamma} \hat{=} \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \frac{v(R_1)}{R_1}, \quad (3.18)$$

on peut alors calculer le cisaillement global $\dot{\gamma}$ correspondant, et décrire la zone du plateau de la courbe d'écoulement « théorique ». Cette courbe d'écoulement ainsi obtenue est représentée en trait plein sur la figure 3.18.

Les profils expérimentaux et les profils théoriques correspondants (c'est à dire calculés pour une même contrainte globale σ) sont superposés sur la figure 3.17. On constate qu'il existe un décalage non négligeable entre les profils de vitesse théoriques et nos données expérimentales.

Cela signifie donc que l'équivalence entre la loi rhéologique globale enregistrée par le rhéomètre et le comportement local du fluide ne s'applique pas en moyenne. Toutefois nous avons vu sur la figure 3.28 que les contraintes globales enregistrées par le rhéomètre $\sigma(t)$ présentent des fluctuations de l'ordre de 1,5 % dans la zone du plateau.

Ces fluctuations de la contrainte, même si elles sont de faible amplitude, sont suffisantes pour induire une variation de l'interface entre les bandes dans la zone de coexistence. Pour illustrer ceci, nous avons calculé les profils théoriques pour la contrainte minimale et la contrainte maximale enregistrée par le rhéomètre dans l'intervalle temporel considéré ici (soit 100 s avant la fin de chaque palier). Les profils théoriques obtenus pour ces valeurs limites de la contrainte sont superposés aux profils expérimentaux sur la figure 3.20. Ils montrent que de faibles fluctuations de la contrainte (rappelons que $\delta\sigma/\sigma$ n'excède pas 1,5 %) peuvent induire des fluctuations importantes du champ de vitesse. Toutefois ces fluctuations ne permettent pas d'expliquer pourquoi *en moyenne* la loi rhéologique globale ne correspond pas au comportement rhéologique local.

Une seconde hypothèse susceptible d'expliquer le décalage entre loi rhéologique globale et loi rhéologique locale est que les expériences sont menées loin de l'état d'équilibre. En

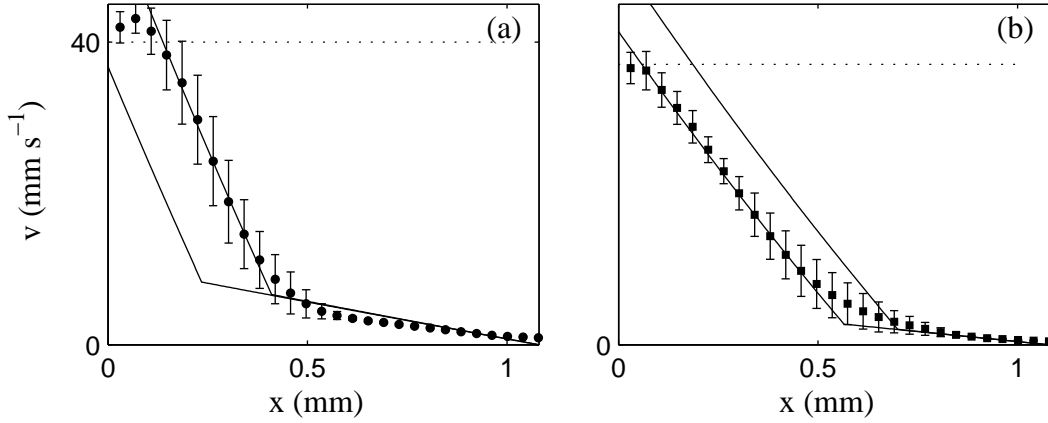


FIG. 3.20 – Profils expérimentaux enregistrés à $\dot{\gamma} = 37 \text{ s}^{-1}$ (a) $\dot{\gamma} = 77 \text{ s}^{-1}$ (b). Les lignes en trait plein sont les profils théoriques calculés pour une contrainte globale $\sigma \pm 1,5\%$.

effet, comme nous l'avons rappelé au début de ce chapitre, la mise à l'équilibre du système CTAB/D₂O peut excéder 1 heure dans la zone du plateau. Même si la contrainte semble avoir atteint un état stationnaire à l'issue des paliers de cisaillement, rien ne nous permet d'affirmer que la courbe d'écoulement décrit bien les états stationnaires du système.

Enfin, il se peut que l'écoulement local présente une dynamique qui ne soit pas uniquement liée aux fluctuations de la contrainte globale. Nous allons donc décrire dans la suite le comportement dynamique de la solution de micelles géantes le long de la courbe d'écoulement.

Comportement dynamique du champ de vitesse

Les figures 3.21, 3.22, 3.24 et 3.25 regroupent l'ensemble des données de vélocimétrie locale obtenues le long du plateau de contrainte à $\dot{\gamma} = 37, 46, 65$ et 93 s^{-1} . Afin de résumer la dynamique de l'écoulement mise en évidence expérimentalement, les données sont représentées sous forme de diagrammes spatio-temporels des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x, t)$ sur les figures 3.21(a), 3.22(a), 3.24(a) et 3.25(a). Les cisaillements locaux sont obtenus par dérivation des profils de vitesse individuels $v(x, t)$ selon :

$$\dot{\gamma}(x, t) = -(R_1 + x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{v(x, t)}{R_1 + x}. \quad (3.19)$$

Afin de lisser les cisaillements locaux ainsi calculés, qui sont légèrement bruités, on trace la moyenne des cisaillements locaux $\dot{\gamma}_{filt}(x_0)$ sur 3 points successifs répartis autour d'une abscisse x_0 en fonction de x_0 . Une échelle linéaire de gris est utilisée pour coder les valeurs des cisaillements locaux. Les diagrammes spatio-temporels mettent en évidence la coexistence entre la bande fortement cisailée (zone claire) et une la bande faiblement cisailée (zone sombre) localisées respectivement au rotor ($x = 0$) et au stator ($x = 1, 1$). Une dynamique

importante du champ de vitesse, notamment au voisinage de l'interface entre les bandes, est mise en évidence.

Dans la suite nous décrivons la dynamique de l'écoulement pour différents cisaillements appliqués dans la zone du plateau de contrainte.

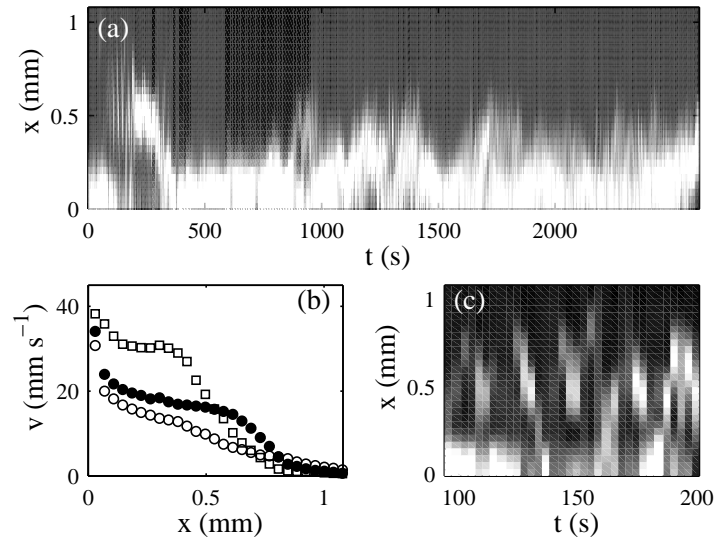


FIG. 3.21 – Fluctuations du champ de vitesse à $T = 41^\circ\text{C}$ pour $\dot{\gamma} = 37 \text{ s}^{-1}$. La vitesse du rotor correspondante est $v_0 = 39,9 \text{ mm s}^{-1}$. (a) Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$. Une échelle linéaire de gris est utilisée : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 100 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse individuels $v(x, t)$ enregistrés à $t = 138 \text{ s}$ (\circ), 142 s (\bullet) et 145 s (\square). (c) Zoom de $\dot{\gamma}(x, t)$ pour $t = 95\text{--}200 \text{ s}$.

Dynamique de l'écoulement à $\dot{\gamma} = 37 \text{ s}^{-1}$. La figure 3.21(a) résume l'évolution du champ de vitesse à $\dot{\gamma} = 37 \text{ s}^{-1}$. Les fluctuations du champ de vitesse sont liées à plusieurs types d'événements :

- des fluctuations de l'interface entre les bandes entre $x = 0,3 \text{ mm}$ et $x = 0,5 \text{ mm}$;
- l'apparition intermittente de zones faiblement cisillées pour $x < 0,5 \text{ mm}$, c'est à dire dans la bande peu visqueuse située près du rotor. Les zones de faibles cisaillements apparaissent sur le diagramme spatio-temporel sous forme de tâches sombres localisées « dans » la bande fortement cisillée.

La figure 3.21(b) montre des profils de vitesse individuels $v(x, t)$ enregistrés pendant l'apparition d'une zone peu cisillée. Alors que l'écoulement est initialement inhomogène et caractérisé par la coexistence entre deux bandes de cisaillements différents, une zone non cisillée est nucléée au milieu de l'entrefer à $t = 100 \text{ s}$. Entre $t = 100$ et $t = 200 \text{ s}$, cette zone très faiblement cisillée disparaît par intermittence (voir sur la figure 3.21(c) la disparition intermittente des zones sombres à $x \simeq 0,5 \text{ mm}$) puis se « déplace » vers le rotor. Le champ de vitesse est soumis à des fluctuations considérables pendant ce processus, notamment au

voisinage de la zone non cisailée : à $x \simeq 0,3$ mm, la vitesse peut ainsi augmenter de près de 30 mm s^{-1} en quelques dizaines de secondes. De façon transitoire, les profils peuvent supporter jusqu'à 4 bandes de cisaillements différents. Finalement, la zone non cisailée se stabilise au voisinage du rotor et reste à peu près fixe pendant plus d'une centaine de secondes (voir la zone sombre pour $x \leq 0,4$ mm et $t = 200\text{--}300$ s). Cette zone disparaît pour laisser la place à un écoulement en bandes « classique » mais réapparaît à 1200 et 2700 s.

Les profils instantanés de la figure 3.21(b) sont très similaires aux profils de vitesse obtenus par vélocimétrie NMR par Fischer *et al.* (voir la figure 3.6) : une zone peu visqueuse est bien mise en évidence près du rotor, mais ne reste toutefois stable qu'une centaine de secondes. La résolution temporelle de notre montage permet en outre de mettre en évidence des fluctuations importantes du champ de vitesse associées à la nucléation de cette bande non cisailée.

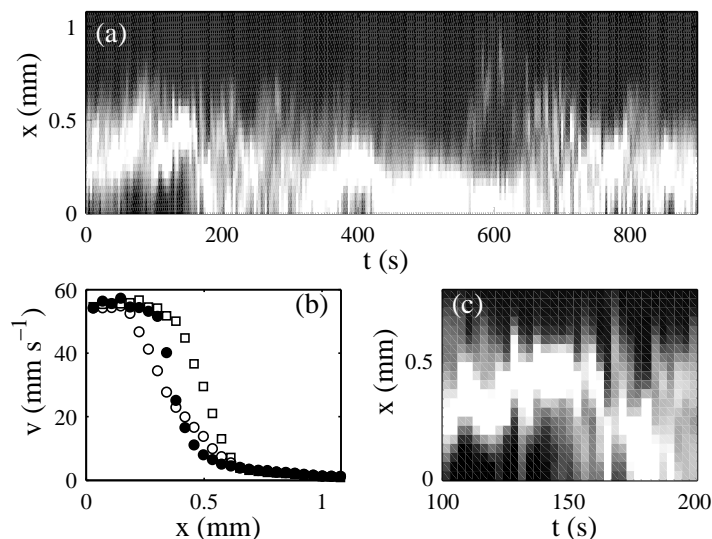


FIG. 3.22 – Fluctuations du champ de vitesse à $T = 41^\circ\text{C}$ pour $\dot{\gamma} = 46 \text{ s}^{-1}$. La vitesse du rotor correspondante est $v_0 = 49,9 \text{ mm s}^{-1}$. (a) Cisaillement local $\dot{\gamma}(x,t)$. Une échelle de gris linéaire est utilisée : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 120 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse individuels $v(x,t)$ enregistrés à $t = 118$ s (\circ), 124 s (\bullet) et 127 s (\square). (c) Zoom de $\dot{\gamma}(x,t)$ pour $t = 100\text{--}200$ s.

Dynamique de l'écoulement à $\dot{\gamma} = 46 \text{ s}^{-1}$. L'écoulement à $\dot{\gamma} = 46 \text{ s}^{-1}$ est à nouveau caractérisé par l'apparition d'une bande non cisailée au voisinage du rotor (voir la zone sombre pour $x \leq 0,4$ mm et $t = 0\text{--}160$ s). Toutefois, cette bande n'est pas nucléée au milieu de l'entrefer comme à $\dot{\gamma} = 37 \text{ s}^{-1}$, mais elle apparaît près du rotor dès le début du palier de cisaillement à $\dot{\gamma} = 46 \text{ s}^{-1}$. Entre le début de l'expérience et $t = 160$ s, l'épaisseur

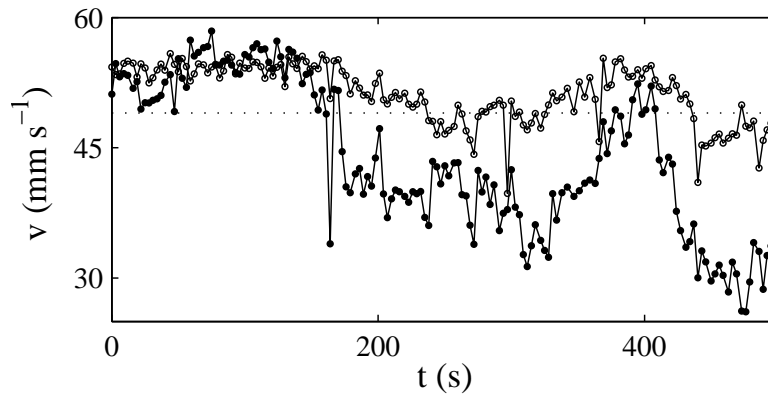


FIG. 3.23 – Évolution en fonction du temps des vitesses enregistrées aux abscisses $x = 0$ mm (○) et $x = 0,15$ mm (●) à $\dot{\gamma} = 46$ s $^{-1}$. La ligne en pointillés indique la vitesse du rotor $v_0 = 49,9$ mm s $^{-1}$.

de cette bande passe de 200 à 400 μm . Ensuite, pour $t > 160$ s, cette bande non cisailée disparaît.

En outre, les profils de vitesse présentés figure 3.22(b) montrent que la vitesse du fluide enregistrée dans cette zone non cisailée localisée près du rotor est *supérieure* à la vitesse du rotor. Ce phénomène est bien mis en évidence sur la figure 3.23 qui montre l'évolution des vitesses enregistrées dans la zone non cisailée en $x = 0$ et en $x = 0,15$ mm en fonction du temps. Pour $t < 160$ s, la vitesse du fluide enregistrée au voisinage du rotor est toujours supérieure à la vitesse du rotor $v_0 = 49,9$ mm s $^{-1}$. La vitesse maximale enregistrée pour $x \leq 0,15$ mm est de 57 mm s $^{-1}$.

Ajoutons enfin que bien qu'il ne soit pas commenté par les auteurs, le même phénomène apparaît sur les figures 3.6 extraites de la référence [43] : les vitesses enregistrées dans la zone non cisailée sont supérieures à la vitesse du mobile indiquée par une flèche.

Dynamique de l'écoulement à $\dot{\gamma} = 65$ s $^{-1}$ et à $\dot{\gamma} = 93$ s $^{-1}$. Aux plus hauts cisaillements, la présence d'une zone non cisailée près du rotor n'est plus détectée.

Les profils présentent toujours des fluctuations importantes, décrites sur les figures 3.24 et 3.25 pour respectivement $\dot{\gamma} = 65$ s $^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 93$ s $^{-1}$. La dynamique de l'écoulement est à ces taux de cisaillement caractérisée par des fluctuations de l'interface entre les deux bandes de temps caractéristique de 5 à 10 s.

Les profils présentés sur les figures 3.24(b) et 3.25(b) montrent que le cisaillement dans la bande fortement cisailée $\dot{\gamma}_h$ n'est pas constant : il semble augmenter lorsque l'interface se déplace vers le rotor. Afin de mettre en évidence la dynamique de ces paramètres, nous avons représenté l'évolution temporelle de l'interface entre les bandes $\delta(t)$ et des cisaillements dans les bandes $\dot{\gamma}_h(t)$ et $\dot{\gamma}_l(t)$ pour $\dot{\gamma} = 93$ s $^{-1}$ sur la figure 3.26. Pour déterminer la position de l'interface $\delta(t)$ à partir des données expérimentales, on ajuste les bandes de cisaillement par deux droites entre $x = 0,05$ et $x = 0,4$ mm et entre $x = 0,8$ et

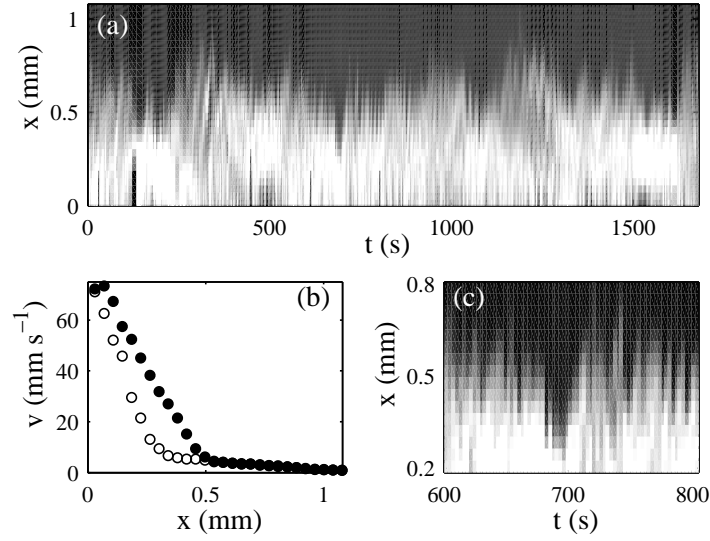


FIG. 3.24 – Fluctuations du champ de vitesse à $T = 41^\circ\text{C}$ pour $\dot{\gamma} = 65 \text{ s}^{-1}$. La vitesse du rotor correspondante est $v_0 = 69,9 \text{ mm s}^{-1}$. (a) Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$. Une échelle de gris linéaire est utilisée : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 150 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse individuels $v(x, t)$ enregistrés à $t = 678 \text{ s}$ (○) et 681 s (●). (c) Zoom sur $\dot{\gamma}(x, t)$ pour $t = 600\text{--}800 \text{ s}$.

$x = 1 \text{ mm}$. L'intersection de ces droites définit la position de l'interface $\delta(t)$ et leur pente donne une estimation des cisaillements supportés par les bandes $\dot{\gamma}_h$ et $\dot{\gamma}_l$. À première vue, $\delta(t)$ et $\dot{\gamma}_h(t)$ fluctuent en opposition de phase. Afin de « quantifier » la corrélation linéaire entre les signaux nous définissons le coefficient de corrélation C entre deux signaux $a(t)$ et $b(t)$ comme :

$$C = \frac{\sum_t a(t)b(t)}{\sqrt{\sum_t a(t)^2 \sum_t b(t)^2}}. \quad (3.20)$$

Avant le calcul du coefficient de corrélation, on filtre les signaux de manière à retirer toute évolution « lente » de la variable au cours du temps : nous évaluons ainsi le degré de corrélation linéaire entre les *fluctuations* des signaux. Le coefficient de corrélation C est compris entre 0 et 1, et est, à titre d'exemple, d'environ 0,05 pour 2 signaux générés aléatoirement. Ici, le coefficient de corrélation entre $\delta(t)$ et $\dot{\gamma}_h(t)$ est de l'ordre de 0,7. Les fluctuations de l'interface et le cisaillement dans la bande fortement cisillée sont donc corrélés. Par contre le coefficient de corrélation entre $\delta(t)$ et $\dot{\gamma}_l(t)$ n'est que de 0,15, ce qui indique que la corrélation linéaire entre ces signaux, si elle existe, est très faible, comme le suggère par ailleurs la figure 3.26.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les fluctuations de la contrainte enregistrées par le rhéomètre, qui sont de l'ordre de 1,5 %, suffisent à induire un déplacement de l'interface entre les bandes d'amplitude comparable à celle mise en évidence expérimentalement. Ainsi les fluctuations du champ de vitesse pourraient tirer leur origine

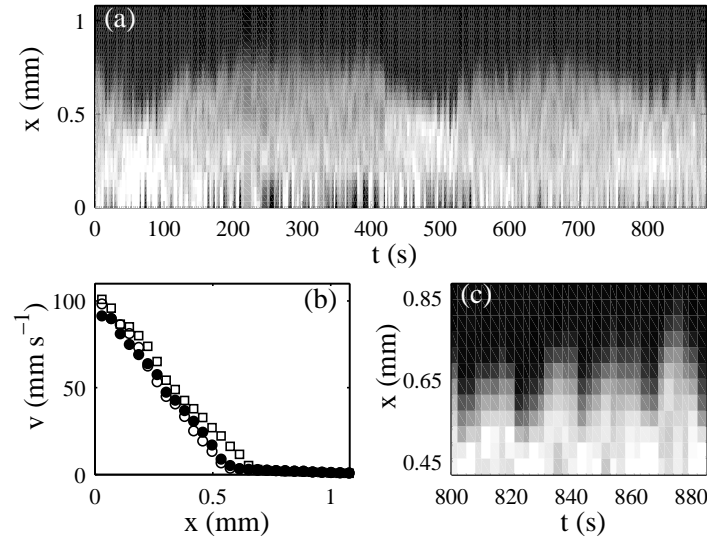


FIG. 3.25 – Fluctuations du champ de vitesse à $T = 41^\circ\text{C}$ pour $\dot{\gamma} = 93 \text{ s}^{-1}$. La vitesse du rotor correspondante est $v_0 = 99,8 \text{ mm s}^{-1}$. (a) Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$. Une échelle de gris linéaire est utilisée : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 200 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse individuels $v(x, t)$ enregistrés à $t = 824 \text{ s}$ (\circ), 826 s (\bullet) et 831 s (\square). (c) Zoom de $\dot{\gamma}(x, t)$ pour $t = 800$ – 950 s .

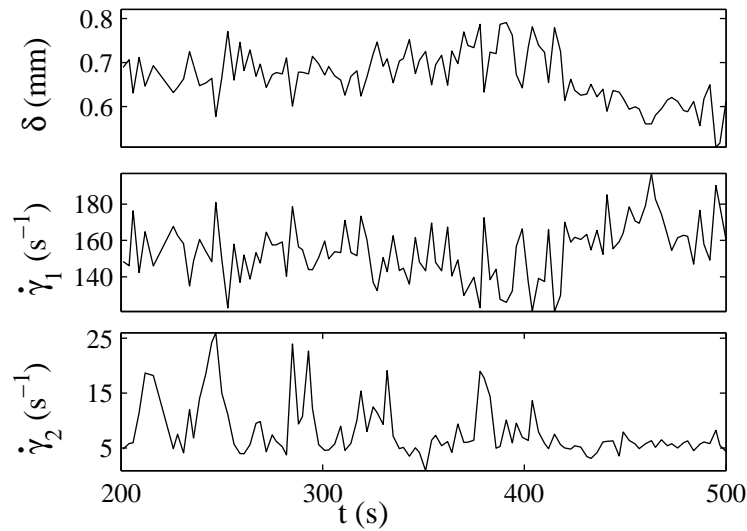


FIG. 3.26 – Fluctuations (a) de la position de l'interface $\delta(t)$ (b) du cisaillement dans la bande fortement cisailée $\dot{\gamma}_h(t)$ (c) et du cisaillement dans la bande faiblement cisailée $\dot{\gamma}_l(t)$ à $\dot{\gamma} = 93 \text{ s}^{-1}$.

des fluctuations de de la contrainte $\sigma(t)$.

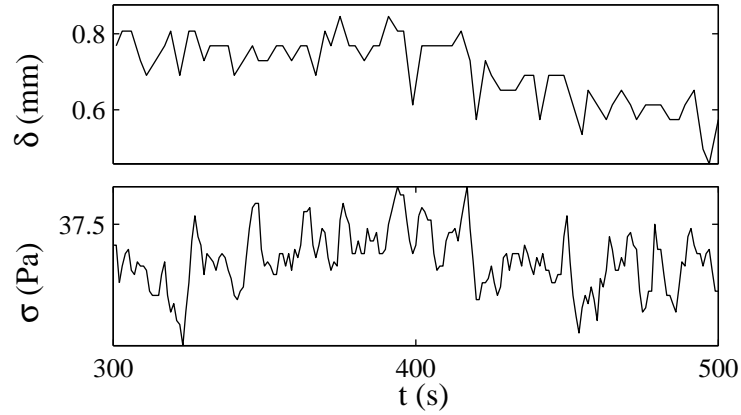


FIG. 3.27 – Fluctuations de la position de l’interface $\delta(t)$ et de la contrainte globale $\sigma(t)$ à $\dot{\gamma} = 93 \text{ s}^{-1}$.

Pour tester cette hypothèse, nous avons cherché une corrélation éventuelle entre les déplacements de l’interface $\delta(t)$ et la réponse en contrainte $\sigma(t)$.

Les signaux $\delta(t)$ et $\sigma(t)$ sont tracés sur la figure 3.27 entre $t = 300$ et $t = 500$ s. À première vue, les deux signaux ne sont pas corrélés. Le coefficient de corrélation entre $\delta(t)$ et $\sigma(t)$ est de l’ordre de 0,1. Nous pouvons donc conclure à l’absence de corrélation linéaire entre les mouvements de l’interface et les fluctuations de la contrainte. L’origine des oscillations de l’interface sera discutée plus en détail dans la suite du manuscrit.

Origine d’une bande non cisillée au voisinage du rotor ?

Dans le cas où la condition $\nabla \cdot \bar{\sigma} = 0$ est vérifiée, l’enregistrement d’une vitesse du fluide supérieure à la vitesse du mobile ne peut être expliquée que par une surestimation des vitesses mesurées liée à la méthode de vélocimétrie. Comme nous l’avons mentionné dans le chapitre 2, les données ultrasonores permettent de définir la projection v_y des composantes radiale v_r et orthoradiale v_θ de la vitesse des diffuseurs dans le fluide le long de l’axe ultrasonore y : $v_y = v_\theta \sin(\theta) + v_r \cos(\theta)$. Les vitesses du fluide dans l’entrefer v sont ensuite définies comme $v = v_y / \sin(\theta)$. Dans le cas d’un écoulement orthoradial, on a $v = v_\theta$: la vitesse du fluide mesurée est exactement la composante orthoradiale de l’écoulement. Cependant, si la composante de la vitesse v_r est non nulle, par exemple parce que l’écoulement est tridimensionnel, alors la vitesse déduite des données brutes est $v = v_\theta + v_r \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)}$. La vitesse de l’écoulement mesurée peut alors être supérieure à la vitesse attendue pour un écoulement purement orthoradial. L’angle θ étant de plus faible (il est compris entre 10 et 15°), le terme $v_r \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)}$ peut prendre une valeur non négligeable même si v_r est petit. Ainsi, l’apparition d’une composante radiale de la vitesse, liée à l’existence d’un écoulement tridimensionnel au voisinage du rotor, peut justifier la détection d’une vitesse supérieure à la vitesse du mobile.

Pour finir, aucun glissement aux parois n'est détecté à cette température. Cependant la surestimation des vitesses près du rotor et peut masquer un décalage éventuel entre la vitesse du fluide à la paroi et la vitesse du mobile. Nous ne tirerons donc aucune conclusion concernant l'existence de glissement à cette température.

Dans la suite nous nous intéressons au comportement transitoire des phases de micelles géantes dans la zone du plateau. Nous décrivons ainsi la nucléation et la croissance des bandes dans l'entrefer, et mettons en évidence des cinétiques de mise à l'équilibre lentes.

3.4.2 Sauts de cisaillement à $\dot{\gamma} = 77 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 289 \text{ s}^{-1}$

Les procédures employées ici consistent à appliquer sur un échantillon initialement au repos un palier de cisaillement pendant environ 1 h. Chaque expérience est réalisée sur un nouvel échantillon chargé avant le début de la procédure. Rappelons que l'on attend une demi-heure avant de débiter l'expérience, afin d'atteindre l'équilibre thermique. À nouveau, le taux de cisaillement appliqué est parfaitement constant ($\delta\dot{\gamma} \simeq 0,1\%$) au bout d'une vingtaine de secondes.

La procédure expérimentale est résumée dans le tableau 3.3 :

$\dot{\gamma} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
9,6	2400	aucun	×
77	3650	145	3 puis 23 à partir de $t = 369 \text{ s}$
289	3400	271	3 jusque $t = 381 \text{ s}$, 13 jusque $t = 1746 \text{ s}$ puis 39
770	3000	aucun	×

TAB. 3.3 – Procédure de sauts de cisaillements à $T = 41^\circ C$.

Une mise à l'équilibre très lente du système

La figure 3.28 représente les réponses temporelles de la contrainte $\sigma(t)$ enregistrées par le rhéomètre après les différents sauts de cisaillement. À $9,6 \text{ s}^{-1}$, la contrainte augmente d'environ 10 % pendant les 400 premières secondes, puis diminue légèrement (moins de 7 %) pendant les 2000 s suivantes. À 770 s^{-1} , la contrainte augmente progressivement de 5% pendant toute la durée de l'expérience, soit 3000 s. Les relaxations de la contrainte enregistrées pour ces deux expériences sont faibles, et on peut considérer qu'un état stationnaire est atteint au bout de 400 s dans les deux cas.

Aux cisaillements intermédiaires, la durée des transitoires augmente de manière significative. Dans la suite, nous verrons qu'à ces taux de cisaillement l'écoulement est inhomogène.

Évolution de l'écoulement après un saut de cisaillement de 0 à 77 s^{-1}

Après un saut de cisaillement de 0 à $\dot{\gamma} = 77 \text{ s}^{-1}$, une diminution de la contrainte de près de 30 % est enregistrée. La figure 3.29 présente l'ajustement de la relaxation de la

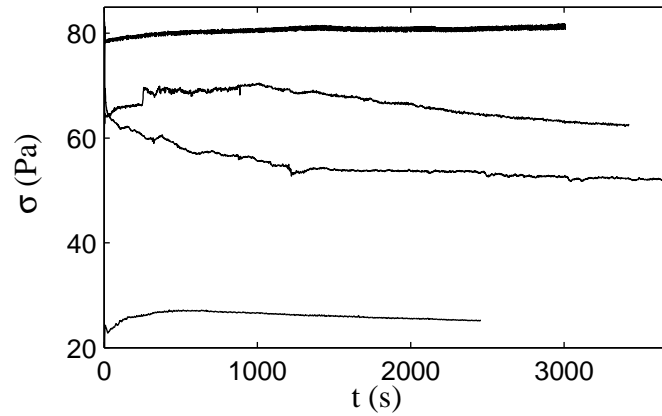


FIG. 3.28 – Réponses temporelles $\sigma(t)$ enregistrées à $T=41^\circ\text{C}$ pour des cisaillements appliqués $\dot{\gamma} = 9,6; 77, 289$ et 770 s^{-1} .

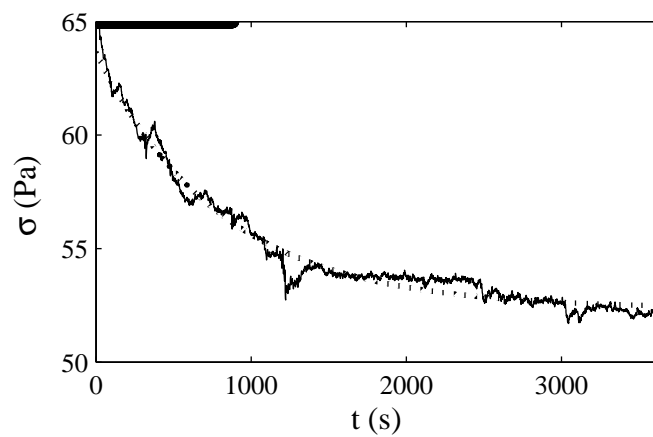


FIG. 3.29 – Réponse temporelle $\sigma(t)$ enregistrée à $T = 41^\circ\text{C}$ après un saut de cisaillement de 0 à $\dot{\gamma} = 77 \text{ s}^{-1}$. Le trait épais indique l'intervalle de temps pendant lequel les profils de vitesse sont enregistrés. La courbe en pointillés est l'ajustement exponentiel de la relaxation donné par l'équation 3.21 avec $\sigma_\infty = 52,4$, $\sigma_M = 63,7$ et $\tau_e = 800 \text{ s}$.

contrainte par une exponentielle d'équation :

$$\sigma(t) = \sigma_\infty + (\sigma_M - \sigma_\infty) \exp(-t/\tau_e) \quad (3.21)$$

avec $\tau_e = 800$ s. Notons que la durée d'un tel transitoire est compatible avec les données expérimentales de la référence [27]. Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, les auteurs mettent en évidence des dynamiques de mise à l'équilibre très lentes dans la zone du plateau qui peuvent excéder une heure (voir la figure 3.5).

Les profils de vitesse sont enregistrés pendant 875 s après le début du saut de cisaillement. Ils montrent que l'écoulement n'est pas stationnaire. Les données expérimentales mettent en évidence deux phénomènes dynamiques différents :

- une évolution « lente » de l'écoulement pendant les 500 premières secondes de l'expérience.
- des fluctuations « rapides » du champ de vitesse avec un temps caractéristique de l'ordre de la dizaine de secondes.

Ajoutons qu'à cause de notre résolution temporelle limitée au mieux à un profil tous les 3 s, nous ne pouvons détecter d'éventuelles dynamiques du champ de vitesse sur des temps plus courts.

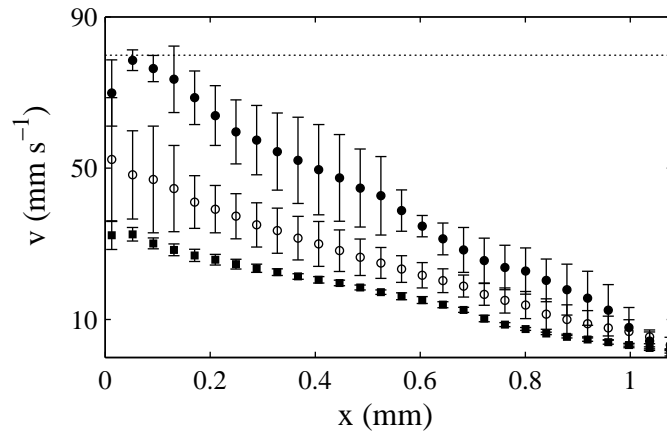


FIG. 3.30 – Profils de vitesse moyens $\langle v(x) \rangle$ enregistrés après un saut de cisaillement de 0 à 77 s^{-1} à $T = 41^\circ\text{C}$ et moyennés sur $t = 3-20$ s (•), $t = 40-51$ s (○) et $t = 605-722$ s (■). La ligne en pointillés indique la vitesse du rotor $v_0 = 79,9 \text{ mm s}^{-1}$.

Évolution « lente » des profils de vitesse Afin de mettre en évidence l'évolution lente du système pendant la relaxation de la contrainte, les profils de vitesse individuels $v(x, t)$ sont moyennés sur des intervalles temporels à différents moments de l'expérience. Les moyennes $\langle v(x) \rangle$ obtenues sont représentées sur la figure 3.30. L'évolution de l'écoulement peut être résumée en trois étapes :

- juste après la mise en écoulement, l'écoulement est homogène et aucun glissement aux parois n'est détecté.

- à partir de $t = 50$ s, un film de glissement se forme en 10 s au voisinage du rotor. La vitesse de glissement au rotor v_{s1} atteint une valeur de 30 mm s^{-1} .
- enfin la vitesse de glissement augmente encore d'environ 15 mm s^{-1} jusque $t = 500$ s puis reste constante jusqu'à la fin de l'enregistrement.

En moyenne les profils sont tout le temps homogènes. Le cisaillement « vrai » ressenti par la phase de micelles passe de $\dot{\gamma}_{\text{vrai}} = \dot{\gamma} = 77 \text{ s}^{-1}$ au début de l'expérience à $\dot{\gamma}_{\text{vrai}} = 32 \text{ s}^{-1}$ à $t = 500$ s.

Il est intéressant pour discuter le comportement local de la solution de micelles géantes après un saut de 0 à 77 s^{-1} de se référer à la courbe d'écoulement quasistatique obtenue à $T = 41^\circ\text{C}$ et présentée figure 3.16. Sur cette courbe les cisaillements en entrée et en sortie du plateau sont respectivement $\dot{\gamma}_A = 10 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_B = 200 \text{ s}^{-1}$. Selon un scénario de shear-banding classique, les profils décrits précédemment devraient présenter une bande très cisillée à $\dot{\gamma}_B$ d'épaisseur (donnée par la loi du levier) évoluant entre $\delta = 350 \text{ }\mu\text{m}$ et $\delta = 115 \text{ }\mu\text{m}$ entre le début et la fin de l'expérience. D'autre part la contrainte $\sigma(t)$ enregistrée simultanément est à l'issue de l'enregistrement des profils très supérieure à la contrainte sur le plateau de la courbe d'écoulement $\sigma_p = 36,5 \text{ Pa}$. Cette expérience est donc menée loin de l'état stationnaire. En effet, le temps d'attente nécessaire pour atteindre une valeur du cisaillement de 77 s^{-1} sur la courbe d'écoulement est d'environ 18000 s, ce qui est très supérieur à la durée du saut de cisaillement appliqué ici. Il est possible qu'en attendant suffisamment longtemps, on rejoigne l'état d'équilibre et que l'on assiste à la formation d'une bande très cisillée au rotor d'épaisseur compatible avec la loi du levier. L'influence du remplissage de la cellule de Couette sur les données rhéologiques mesurées pourrait également être à l'origine du décalage entre les contraintes mesurées. Il faut en effet noter que la reproductibilité des expériences d'un chargement à l'autre est généralement faible dans ce type de système : cette hypothèse ne peut donc être écartée.

En outre, l'augmentation brutale du glissement au rotor à $t = 50$ s pourrait tirer son origine dans la nucléation d'une fine bande cisillée à $\dot{\gamma}_B$ et non résolue par notre montage. Rappelons que la résolution spatiale de notre montage est de $40 \text{ }\mu\text{m}$. Le cisaillement supporté par une bande d'épaisseur $h \leq 40 \text{ }\mu\text{m}$ est de l'ordre de v_{s1}/h , où v_{s1} est la vitesse de glissement au rotor. Dans le cas présent, le cisaillement local supporté par le film de lubrification est toujours supérieur à 750 s^{-1} , et excède donc largement $\dot{\gamma}_B$. La fine bande nucléée au rotor et à l'origine du glissement apparent diffère donc d'une bande de phase orientée induite par le cisaillement et non résolue par la technique de vélocimétrie ultrasonore.

Fluctuations « rapides » du champ de vitesse Afin de résumer la dynamique de l'écoulement mise en évidence expérimentalement, nous avons représenté sur la figure 3.31(a) un diagramme spatio-temporel du cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$ calculé par dérivation des profils de vitesse individuels $v(x, t)$ selon la méthode exposée plus haut.

Sur ce diagramme, on observe une diminution rapide du cisaillement supporté par la solution de micelles géantes au début de l'expérience, mise en évidence dans le paragraphe précédent : à partir de $t = 50$ s, on passe de $\dot{\gamma}(x, t) > 80 \text{ s}^{-1}$ (codage en blanc) à $\dot{\gamma}(x, t) < 80 \text{ s}^{-1}$ (codage en gris) sur toute la largeur de l'entrefer.

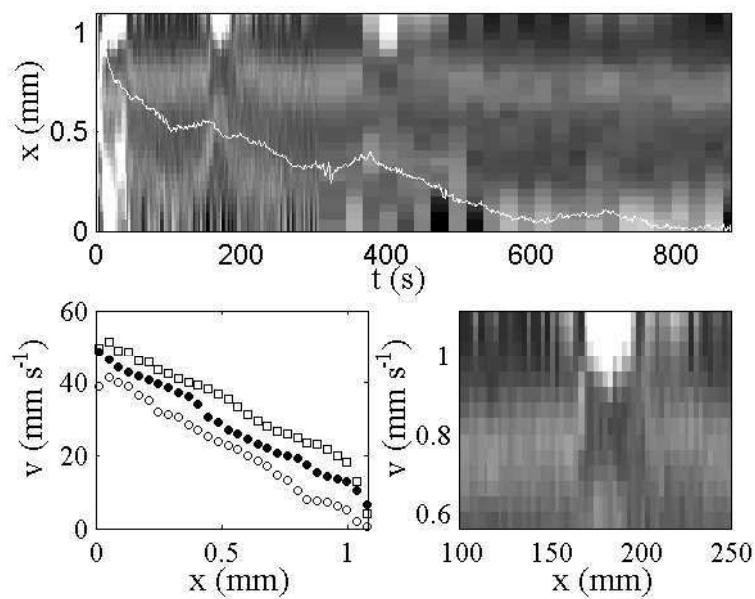


FIG. 3.31 – Dynamique rapide après un saut de cisaillement de 0 à 77 s^{-1} à $T = 41^\circ\text{C}$. (a) Diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x,t)$. La ligne blanche est la réponse en contrainte $\sigma_N(t)$ normalisée entre $t = 0$ et $t = 875$ s. Une échelle linéaire de gris est utilisée : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0$ et $\dot{\gamma} \geq 80\text{ s}^{-1}$ (b) Profils de vitesse individuels $v(x,t)$ enregistrés pendant la nucléation d'une bande très cisillée au stator à $t = 160$ s (\circ), $t = 168$ s (\bullet) et $t = 176$ s (\square). (c) Zoom de $\dot{\gamma}(x,t)$ entre $t = 100$ s et $t = 250$ s, pour $x = 0.6$ – 1.1 mm.

Le diagramme spatio-temporel montre également la nucléation d'une bande très cisillée au voisinage du stator (voir les zones blanches pour $x = 0,8-1,1$ mm). Ce phénomène est observé deux fois au cours de cette expérience : à $t = 160$ s et à $t = 380$ s. La figure 3.31(b) présente trois profils individuels enregistrés à $t = 160, 168$ et 176 s qui décrivent l'apparition de cette zone peu visqueuse. Au début du processus, la bande n'est pas résolue par le montage et le fluide semble glisser à la paroi du stator. Cependant la bande très cisillée croît en moins de 20 s jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ $200 \mu\text{m}$: le phénomène ainsi mis en évidence diffère donc sans ambiguïté d'un phénomène de glissement apparent. Cette bande est ensuite détruite en environ 20 s. Ce processus de nucléation-destruction d'une bande au stator est bien résumé sur la figure 3.31(c) sous forme d'un diagramme spatio-temporel du cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$. La zone blanche visible entre $t = 160$ s et $t = 200$ s pour $x \geq 0,9$ mm indique la présence de la bande très cisillée au voisinage du stator.

Notons que ce phénomène de nucléation d'une bande fortement cisillée au stator est également mis en évidence par vélocimétrie NMR dans la référence [43].

Évolution de l'écoulement après un saut de cisaillement de 0 à 289 s^{-1}

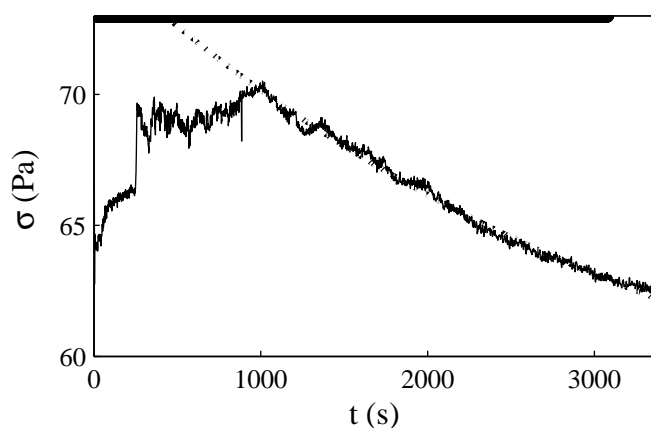


FIG. 3.32 – Réponse temporelle $\sigma(t)$ enregistrée à $T = 41^\circ\text{C}$ après un saut de cisaillement de 0 à $\dot{\gamma} = 289 \text{ s}^{-1}$. Le trait épais indique l'intervalle de temps pendant lequel les profils de vitesse sont enregistrés. La courbe en pointillés est l'ajustement exponentiel de la relaxation donné par l'équation 3.21 avec $\sigma_\infty = 53,5$, $\sigma_M = 75,5$ et $\tau_e = 3650$ s.

La réponse temporelle de la contrainte $\sigma(t)$ après un saut de cisaillement de 0 à 289 s^{-1} est caractérisée par une augmentation initiale de 64 à 70 Pa en 300 s. La contrainte reste ensuite à peu près constante jusqu'à $t = 1000$ s puis amorce une lente diminution jusqu'à la fin de l'enregistrement. La contrainte a alors diminué d'environ 10% par rapport à sa valeur à $t = 300$ s. Toutefois elle ne semble alors pas avoir atteint un état stationnaire. La réponse rhéologique en contrainte $\sigma(t)$ est ajustée par une exponentielle d'équation 3.21

entre $t = 1000$ s et $t = 3400$ s. L'ajustement est mauvais pour $t < 1000$ s, mais il permet de donner une estimation du temps caractéristique de la relaxation aux temps longs : on trouve $\tau_e = 3650$ s (figure 3.32).

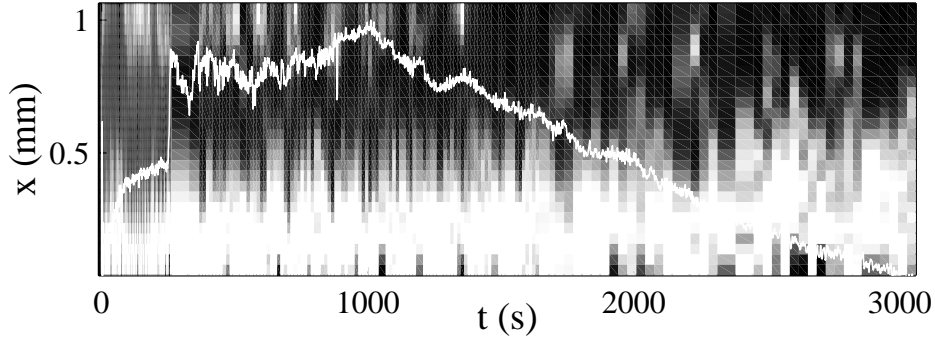


FIG. 3.33 – Diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x, t)$ après un saut de cisaillement de 0 à 289 s^{-1} à $T = 41^\circ\text{C}$. Une échelle de gris linéaire est utilisée pour coder les valeurs des cisaillements locaux : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 500 \text{ s}^{-1}$.

Les profils de vitesse sont enregistrés pendant 3070 s après le début du saut de cisaillement. Comme précédemment, les profils de vitesse enregistrés ne sont pas stationnaires. Le diagramme spatio-temporel représenté figure 3.33 et obtenu par dérivation des profils de vitesse via l'équation 3.7 décrit la dynamique spatio-temporelle de l'écoulement. Dès le début de l'expérience, une bande fortement cisailée (en blanc sur le diagramme), d'épaisseur 0,3 mm, est nucléée au voisinage du rotor. À la fin de l'expérience, l'épaisseur de cette bande a augmenté jusqu'à $\delta = 0,5$ mm. Toutefois il est difficile de caractériser la croissance de cette bande très cisailée à cause des fluctuations importantes du champ de vitesse. En particulier, une bande fortement cisailée similaire à celle mise en évidence à $\dot{\gamma} = 77 \text{ s}^{-1}$ (figure 3.31) apparaît de temps en temps au voisinage du stator. Comme nous allons le montrer plus loin, pendant ce processus de nucléation d'une bande fortement cisailée au stator, des variations importantes de l'épaisseur de la bande fortement cisailée localisée près du rotor sont détectées.

La dynamique de l'écoulement est caractérisée par deux types d'évènements, décrits sur la figure 3.34 :

(i) des oscillations de la bande peu visqueuse localisée près du rotor avec une période de l'ordre de 30 s (figures 3.34(a) et (b)). Notons que le cisaillement supporté par cette bande $\dot{\gamma}_h$ varie entre 520 et 600 s^{-1} .

(ii) la nucléation intermittente d'une bande supportant un cisaillement local de l'ordre de 200 s^{-1} au stator (figures 3.34(c) et (d)) Le processus de nucléation-destruction de la bande dure ici une centaine de secondes. Notons que l'on enregistre simultanément des oscillations très rapides de la bande située près du rotor (période ≈ 5 s) (voir figure 3.34(d)). On note également que l'épaisseur de la bande fortement cisailée localisée au rotor varie

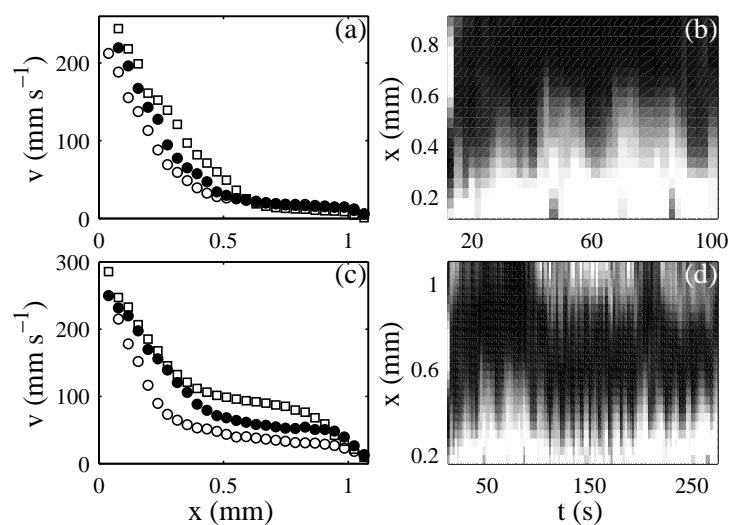


FIG. 3.34 – Dynamique rapide après un saut de cisaillement de 0 à 289 s^{-1} à $T = 41^\circ\text{C}$. (a) Profils de vitesse enregistrés pendant une oscillation de la bande nucléée au rotor à $t = 35 \text{ s}$ (\circ), $t = 42 \text{ s}$ (\bullet) et $t = 44 \text{ s}$ (\square). (b) Zoom de $\dot{\gamma}(x, t)$ entre $t = 0 \text{ s}$ et $t = 100 \text{ s}$, $x = 0.1\text{--}0.9 \text{ mm}$. (c) Profils de vitesse enregistrés pendant la nucléation d'une bande au stator à $t = 92 \text{ s}$ (\circ), $t = 99 \text{ s}$ (\bullet) et $t = 136 \text{ s}$ (\square). (d) Zoom de $\dot{\gamma}(x, t)$ entre $t = 12 \text{ s}$ et $t = 275 \text{ s}$, $x = 0.2\text{--}1.1 \text{ mm}$. Une échelle de gris linéaire est utilisée pour coder les valeurs des cisaillements locaux en (b) et (d) : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 500 \text{ s}^{-1}$.

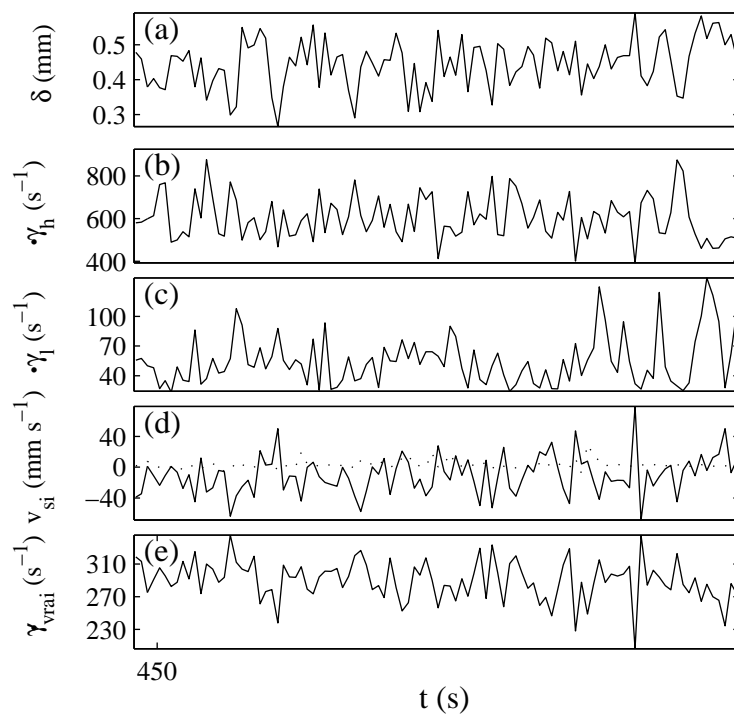


FIG. 3.35 – Fluctuations (a) de la position de l'interface $\delta(t)$, (b) du cisaillement dans la bande fortement cisailée $\dot{\gamma}_h(t)$, (c) du cisaillement dans la bande faiblement cisailée $\dot{\gamma}_l(t)$, (d) des vitesses de glissement au rotor (trait plein) et au stator (pointillés), (e) du cisaillement « vrai » $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}(t)$ après un saut de cisaillement de $\dot{\gamma} = 0$ à 289 s^{-1} .

entre 0,3 et 0,5 mm.

Pour analyser plus quantitativement cette dynamique, nous avons représenté l'évolution temporelle de la position de l'interface entre les bandes $\delta(t)$, des cisaillements dans les bandes $\dot{\gamma}_h(t)$ et $\dot{\gamma}_l(t)$ et des vitesses de glissement aux parois $v_{si}(t)$ sur la figure 3.35. Comme précédemment, les bandes de cisaillement sont ajustées linéairement entre $x = 0,05$ et $x = 0,3$ mm et entre $x = 0,6$ et $x = 0,8$ mm : l'intersection entre ces droites définit la position de l'interface $\delta(t)$ et leur pente donne une estimation des cisaillements supportés par les bandes $\dot{\gamma}_h$ et $\dot{\gamma}_l$. Ici, le coefficient de corrélation calculé selon l'équation 3.20 entre $\delta(t)$ et $\dot{\gamma}_h(t)$ dans l'intervalle $t = 100-1600$ s (où les données sont enregistrées avec une période d'échantillonnage constante de 13 s) est de l'ordre de 0,5. Les fluctuations de l'interface et du cisaillement dans la bande fortement cisailée sont donc corrélées. Par contre le coefficient de corrélation entre $\delta(t)$ et $\dot{\gamma}_l(t)$ n'est que de 0,1 : comme au paragraphe 3.4.1, on trouve qu'il n'existe pas de corrélation linéaire entre les fluctuations de l'interface et le cisaillement dans la bande faiblement cisailée 3.26(c).

En outre, la figure 3.35(d) révèle que des vitesses de glissement négatives sont détectées au rotor. Une nouvelle fois, on enregistre des vitesses du fluide supérieures à la vitesse du rotor, ce qui, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 3.4.1, suggère la présence d'une instabilité tridimensionnelle dans l'écoulement.

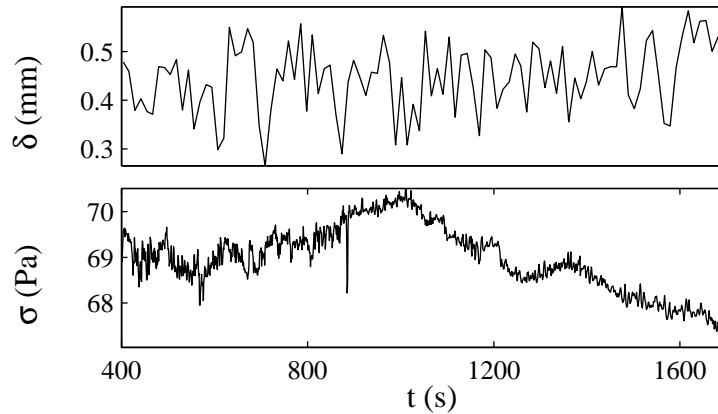


FIG. 3.36 – Fluctuations de la position de l'interface $\delta(t)$ et de la contrainte globale $\sigma(t)$ après un saut de cisaillement de 0 à $\dot{\gamma} = 289 \text{ s}^{-1}$ à $T = 41^\circ\text{C}$.

Les signaux $\delta(t)$ et $\sigma(t)$ sont tracés sur la figure 3.36 entre $t = 400$ et $t = 1700$ s ; le coefficient de corrélation entre ces deux signaux est de l'ordre de 0,1, ce qui indique l'absence de corrélation linéaire. Une nouvelle fois, les fluctuations de la contrainte globale enregistrée par le rhéomètre ne sont pas à l'origine des variations de la position de l'interface au cours du temps. Des pistes pour interpréter les oscillations de l'interface seront données à la fin de ce chapitre.

À nouveau nous nous référons à la courbe d'écoulement quasistatique obtenue à $T = 41^\circ\text{C}$ et présentée dans la suite figure 3.16 pour discuter le comportement local de la solution

de micelles géantes après un saut de cisaillement de 0 à 289 s^{-1} . Le taux de cisaillement dans l'échantillon est supérieur au cisaillement en sortie du plateau $\dot{\gamma}_B \simeq 200\text{ s}^{-1}$. On se situe donc sur la branche visqueuse qui apparaît au delà du plateau de contrainte, et on s'attend donc à un écoulement homogène. D'autre part, la contrainte $\sigma(t)$ enregistrée simultanément est à l'issue de l'enregistrement des profils très supérieure à la contrainte sur le plateau de la courbe d'écoulement $\sigma_p = 36,5\text{ Pa}$. Comme précédemment, cette expérience est menée loin de l'état stationnaire : un cisaillement du même ordre de grandeur est atteint après un temps d'attente de l'ordre de 24000 s sur la courbe d'écoulement. Avec un temps d'attente plus long, on peut imaginer que l'on s'approche d'un état d'équilibre et que l'écoulement devienne homogène. On peut à nouveau évoquer la possibilité d'une dépendance de la valeur de la contrainte plateau au remplissage de la cellule de Couette.

3.4.3 Expériences de diffraction des rayons X

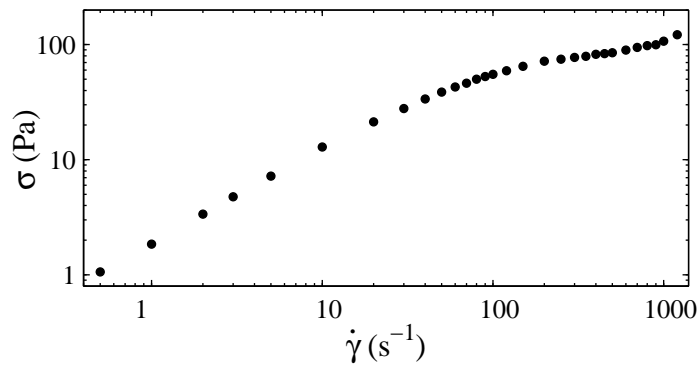


FIG. 3.37 – Courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ enregistrée simultanément à l'acquisition des spectres de diffraction des rayons X à $T = 41^\circ\text{C}$. Le taux de cisaillement est imposé (de 300 s à 5000 s par point) et les points sont obtenus en moyennant la contrainte enregistrée sur les 100 dernières secondes de chaque palier.

Grâce au dispositif de vélocimétrie ultrasonore, nous avons pu caractériser l'écoulement dans le système concentré CTAB/ D_2O à $T = 41^\circ\text{C}$. Dans la zone du plateau, l'écoulement se sépare en deux bandes de cisaillements différents, et est soumis à une dynamique importante qui mène à des états transitoires caractérisés par la coexistence de 3 ou 4 bandes de cisaillements différents.

Dans ce paragraphe, nous cherchons à sonder la structure du fluide dans la zone du plateau. Pour cela nous avons enregistré simultanément des spectres de diffraction des rayons X dans un échantillon à $T = 41^\circ\text{C}$ (ESRF, Grenoble, expérience sc1393) et la courbe d'écoulement du système en suivant une procédure rhéologique similaire à celle détaillée dans le tableau 3.2, page 80. La durée des paliers, qui varie entre 200 et 2400 s, est adaptée au temps nécessaire pour l'acquisition des spectres. La géométrie de Couette utilisée lors de ces expériences diffère de celle utilisée précédemment ; le diamètre du rotor

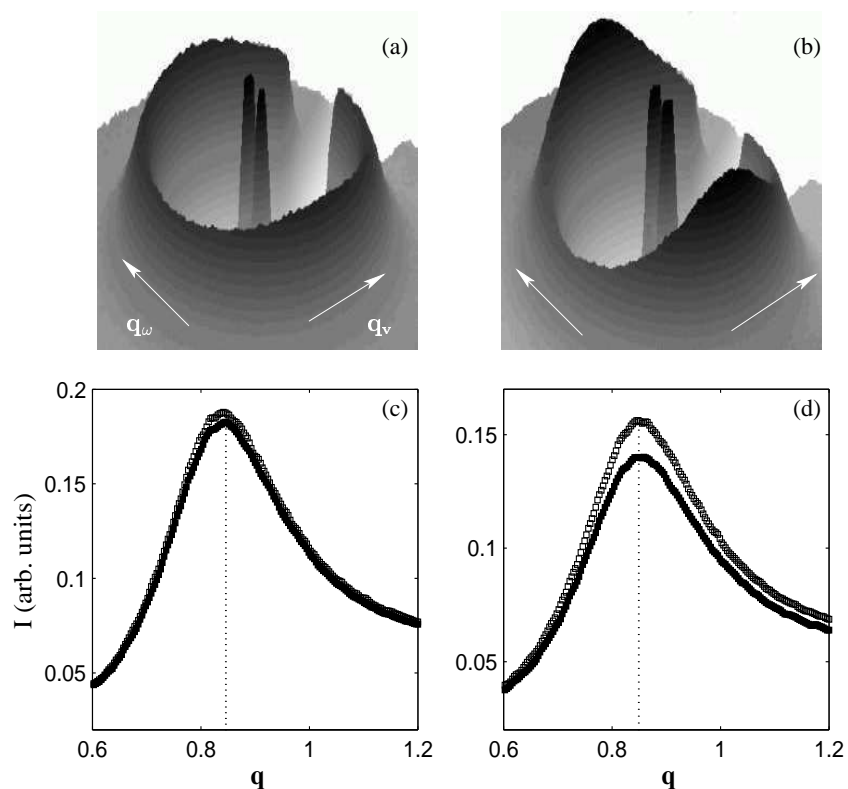


FIG. 3.38 – Spectres RX obtenus à $T = 41^\circ\text{C}$ pour (a) $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ et (b) $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1}$. L'intensité de diffraction RX est enregistrée le long des axes réciproques ($\mathbf{q}_v, \mathbf{q}_w$) pour des normes du vecteur d'onde diffracté \mathbf{q} comprises entre 0 et 2 nm^{-1} . (c) et (d) sont les intensités intégrées sur les intervalles d'angle azimuthal $\Psi = -40$ – 40° (symboles creux) et $\Psi = 50$ – 130° (symboles pleins) pour respectivement $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 800 \text{ s}^{-1}$.

n'est que de 20 mm pour un entrefer de largeur 1 mm. Précisons également que l'échantillon étudié dans cette expérience provient d'une préparation différente de celle utilisée jusqu'à présent pour les expériences de vélocimétrie ultrasonore.

La courbe d'écoulement enregistrée au cours de ces expériences (et présentée figure 3.37), bien qu'elle soit enregistrée à la même température, diffère de la courbe présentée figure 3.16 : en effet, la pente du plateau de contrainte est plus importante que celle précédemment décelée sur la courbe d'écoulement enregistrée à $T = 41^\circ\text{C}$. De plus, le plateau de contrainte est décalé vers les hauts cisaillements. La valeur de la contrainte sur le plateau passe de 70 à 110 Pa entre $\dot{\gamma}_A = 200 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_B = 1000 \text{ s}^{-1}$, soit une augmentation de l'ordre de 50 %. La non-uniformité de la contrainte en géométrie de Couette ne permet pas d'expliquer cette augmentation importante de la contrainte sur le plateau ; en effet, l'augmentation de la contrainte le long du plateau liée à un effet purement géométrique n'est que d'environ 9 %. Cette pente du plateau de contrainte indique peut être que les données n'ont pas totalement relaxé à l'issue des paliers de cisaillement appliqués. On pourrait également attribuer ce phénomène particulier au fait que cet échantillon provient d'une préparation distincte. Le comportement rhéologique est susceptible d'être influencé par de petites variations de composition.

Les figures (a) et (b) représentent les spectres obtenus pour des cisaillements appliqués $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ et 800 s^{-1} . Les vecteurs \mathbf{q}_v et \mathbf{q}_ω se rapportent respectivement aux directions de l'écoulement et de la vorticité dans l'espace réciproque. Les échelles dans les 2 directions sont $\pm 2 \text{ nm}^{-1}$. Sur la branche visqueuse située avant le plateau, le spectre est isotrope. L'intensité reçue est maximale pour $\|\mathbf{q}\| = \|\mathbf{q}_{\max}\| = 0,85 \text{ nm}^{-1}$. Ce maximum est liée à des corrélations fortes entre les centres de masse des micelles. Une estimation de la distance moyenne entre les micelles dans l'espace direct est donnée par $2\pi/\|\mathbf{q}_{\max}\| \simeq 7,4 \text{ nm}$. Dans la référence [25], une valeur similaire de 8 nm a  t e mesurée dans le même système CTAB/D₂O concentrée à 18 % en masse par diffraction des neutrons aux petites angles. Dans la zone du plateau, le spectre devient anisotrope : deux pics se superposent à l'anneau isotrope dans la direction \mathbf{q}_ω , indiquant un processus d'alignement des micelles induit par le cisaillement. Les données de diffraction RX peuvent être converties en distribution angulaire de l'intensité $I(\psi)$, où ψ est l'angle azimuthal défini comme l'angle entre le vecteur d'onde \mathbf{q} et la direction de la vorticité \mathbf{q}_ω . Les figures 3.38 (c) et (d) représentent les intensités intégrées sur des intervalles de l'angle azimuthal $-40^\circ < \psi < 40^\circ$ et $50^\circ < \psi < 130^\circ$ en fonction de la norme vecteur d'onde $\|\mathbf{q}\|$. Dans le cas d'une structure isotrope, l'intensité ne dépend pas de ψ . Par contre dans la zone du plateau, l'intensité est supérieure dans l'intervalle $-40^\circ < \psi < 40^\circ$; cet intervalle correspond à la position des pics sur le spectre. La figure (d) montre que les positions des maxima sont identiques pour les deux intervalle de ψ sondés, et ont une valeur $q_{\max} = 0,85 \text{ nm}^{-1}$ identique à celle trouvée précédemment dans la phase isotrope. La distance entre les agrégats est donc la même dans la phase isotrope et dans la phase ordonnée induite par le cisaillement. Ce résultat suggère que la séparation de phase observée n'est pas corrélée à une variation locale de concentration entre les phases présentes dans l'entrefer. Dans certains systèmes en effet, le phénomène de shear-banding est couplée à des modulations de la concentration dans l'échantillon ; plus précisément, la concentration est différente dans chacune des bandes coexistant dans l'entrefer de la cellule

[40, 107]. Nous montrons ici que ce n'est pas le cas du système CTAB/D₂O.

Les pics d'intensité superposés à l'anneau isotrope ont une forme de « croissants » similaire à la forme des pics détectés dans la phase nématique thermodynamique de même système à une température de $T = 30^\circ\text{C}$ (voir la figure 3.14). Cette ressemblance qualitative entre les facteurs de structure de la phase induite par le cisaillement et de la phase nématique thermodynamique du même système a été également mise en évidence dans la référence [25]. Dans cet article, les auteurs ont comparé les spectres de diffraction des neutrons aux petits angles obtenus à la même température dans une solution isotrope CTAB/D₂O concentrée à 18 % en masse cisillée et dans la même solution nématique au repos, concentrée à 20 % en masse. Le facteur de structure de la phase isotrope cisillée est qualitativement similaire au facteur de structure de la phase nématique thermodynamique du système. Cet argument qualitatif est utilisé comme une preuve que ce système subit une transition du premier ordre isotrope/nématique induite par le cisaillement.

Notons toutefois que la distance moyenne entre agrégats que nous avons trouvée dans la phase nématique thermodynamique de notre système à $T=30^\circ\text{C}$ est de 7,65 nm, et diffère donc de la distance moyenne entre agrégats dans la phase induite. Les concentrations micellaires dans la phase induite et dans la phase nématique thermodynamique sont donc différentes. Toutefois la différence de température entre les deux phases suffit à expliquer cette variation de la distance entre micelles. On ne peut donc pas comparer quantitativement les caractéristiques structurales de la phase induite par le cisaillement et de la phase nématique thermodynamique.

Pour conclure cette étude structurale confirme les résultats obtenus sur le même système CTAB/D₂O concentré à 18% par diffraction des neutrons aux petits angles [25]. Ces résultats montrent que le phénomène de shear-banding n'est pas couplé à la concentration dans ce système. La comparaison des spectres présentés ici avec les résultats obtenus dans la phase nématique au repos à $T = 30^\circ\text{C}$ (décrits précédemment au paragraphe 3.3.3) suggère que la solution de micelles géantes subit une transition de phase du premier ordre isotrope/nématique induite par le cisaillement.

3.4.4 Résumé

Les principaux résultats obtenus dans cette section sont résumés dans le tableau 3.4 :

	Courbe d'écoulement $T = 41^\circ\text{C}$	Sauts de cisaillement $T = 41^\circ\text{C}$	
<i>Rhéologie</i>	$\sigma_p \simeq 36,5 \text{ Pa}$, $\dot{\gamma}_A = 10$ et $\dot{\gamma}_B = 200 \text{ s}^{-1}$	77 s^{-1} $\tau_e = 800 \text{ s}$	289 s^{-1} $\tau_e = 3650 \text{ s}$
<i>Bandes de cisaillement ?</i>	oui	non	oui
<i>Glissement ?</i>	non détecté	oui, au rotor	non
$v_1 > v_0 ?$	oui (zone non cisailée au rotor)	non	oui
<i>Fluctuations interface ?</i>	apériodiques	apériodiques	apériodiques
<i>Bande au stator ?</i>	non	oui	oui

TAB. 3.4 – Résumé des expériences menées à $T = 41^\circ\text{C}$.

3.5 Écoulement dans la phase isotrope, à $T = 44\text{--}45^\circ\text{C}$

Dans cette section, nous nous éloignons de la transition thermodynamique isotrope/nématique et nous plaçons à $T = 44\text{--}45^\circ\text{C}$ soit plus de 6 degrés au dessus de $T_{I/N}$. Comme précédemment, nous présentons tout d'abord les résultats obtenus lors de l'enregistrement de la courbe d'écoulement par application de paliers de cisaillements croissants. Puis, nous décrivons le comportement transitoire de la phase de micelles géantes après des expériences de sauts de cisaillement.

3.5.1 Procédure par application de paliers de cisaillements croissants

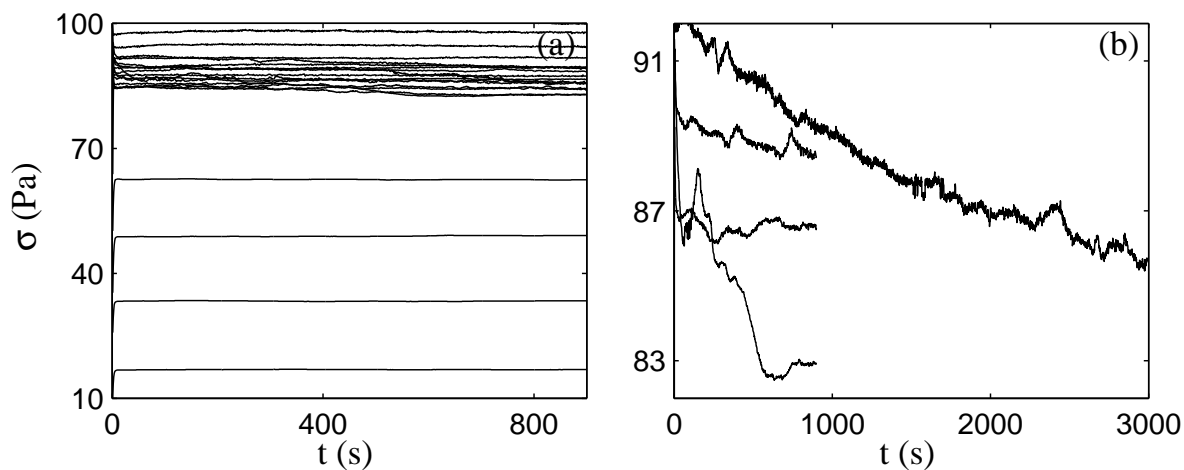
Rhéologie globale et vélocimétrie

L'enregistrement de la courbe d'écoulement est effectué en appliquant des paliers de cisaillements croissants d'une durée minimale de 900 s. L'incrément entre deux paliers successifs est choisi de sorte à avoir un échantillonnage logarithmique des taux de cisaillements $\dot{\gamma}$ appliqués. La procédure expérimentale est résumée dans le tableau 3.5.

La figure 3.39 présente les réponses en contrainte $\sigma(t)$. Aux plus faibles cisaillements, la réponse en contrainte est stationnaire après ≈ 50 s : les fluctuations de $\sigma(t)$ n'excèdent alors pas 0,1 %. À partir de $\dot{\gamma} > 70 \text{ s}^{-1}$, c'est à dire à l'entrée dans le plateau de contrainte, des fluctuations de $\sigma(t)$ de l'ordre de 0,5 % sont détectées.

En outre, on observe une relaxation importante de la contrainte sur le palier de ci-

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
0,1 à 40	900	aucun	×
70	900	233	3
80	900	300	3
90	900	300	3
100	900	300	3
120	3760	1250	3
130	900	aucun	×
150	900	300	3
200	900	300	3
250	900	300	3
300	900	300	3
400	900	300	3
500	900	300	3
600	900	300	3
700	900	300	3
800	900	300	3
900	900	300	3
1000	900	aucun	×
1500	900	aucun	×
2000	900	aucun	×

TAB. 3.5 – Procédure « quasistatique » à $T = 44^\circ\text{C}$.FIG. 3.39 – (a) Réponses temporelles $\sigma(t)$ à $T = 44^\circ\text{C}$ pendant l'enregistrement d'une courbe d'écoulement. (b) Zoom sur les réponses temporelles pour des cisaillements appliqués dans le plateau (respectivement de haut en bas) $\dot{\gamma} = 70, 80, 90$ et 120 s^{-1} .

saillement à $\dot{\gamma} = 120 \text{ s}^{-1}$, que nous avons prolongé jusque $t = 3760 \text{ s}$. La contrainte $\sigma(t)$ diminue sur la durée du palier de 92 à 84 Pa. Ce résultat rappelle les relaxations lentes mises en évidence au début du plateau de contrainte par Grand *et al.* dans la référence [47], attribuées à l'existence d'une branche métastable à l'entrée du plateau de contrainte. La relaxation de la contrainte à $\dot{\gamma} = 120 \text{ s}^{-1}$ suggère que la courbe d'écoulement à l'entrée du plateau de contrainte ne décrit pas des états d'équilibre.

La courbe d'écoulement de la figure 3.40 est obtenue en moyennant la réponse en contrainte $\sigma(t)$ sur les 100 dernières secondes de chaque pas. Elle présente un plateau de contrainte pour $70 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 900 \text{ s}^{-1}$. La valeur de la contrainte mesurée sur le plateau avec cette procédure est $\sigma_p = 84 \pm 1,5 \text{ Pa}$. La branche visqueuse située avant le plateau est bien ajustée par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $n = 0,95$. Son comportement rhéologique est donc similaire à celui enregistré à $T = 41^\circ\text{C}$. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_B$, les données sont ajustées par un fluide de Bingham avec $\sigma_0 = 26 \text{ Pa}$ et $\eta = 0,07 \text{ Pa.s}$. Notons la présence de points à $\sigma > \sigma_p$ à l'entrée de plateau, pour $70 \leq \dot{\gamma} \leq 100 \text{ s}^{-1}$. La présence de cette « bosse » est caractéristique de la présence d'une branche métastable [47].

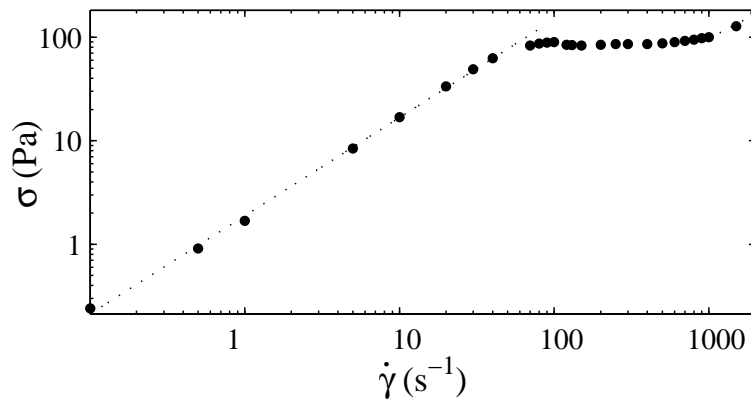


FIG. 3.40 – Courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ obtenue à $T = 44^\circ\text{C}$ à taux de cisaillement imposé (900 s par point) en moyennant la contrainte de cisaillement sur les 100 dernières secondes de chaque palier. Les traits en pointillés sont les ajustements des branches situées avant et après le plateau par respectivement une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $A = 1,88$ et $n = 0,95$ et un fluide de Bingham $\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}$ avec $\sigma_0 = 26 \text{ Pa}$ et $\eta = 0,07 \text{ Pa.s}$.

Les profils de vitesse sont enregistrés simultanément à la courbe d'écoulement dans la zone du plateau, sur toute la durée des paliers. Nous présentons tout d'abord la moyenne temporelle des profils de vitesse sur les 100 dernières secondes de chaque palier (figure 3.41). Les profils $\langle v(x) \rangle$ ainsi obtenus décrivent le comportement local de la solution de micelles géantes à l'issue de chaque palier de cisaillement appliqué.

- Le comportement local le long de la courbe d'écoulement peut être résumé comme suit :
- pour des cisaillements $\dot{\gamma} < 90 \text{ s}^{-1}$, l'écoulement est homogène. Un glissement important de l'ordre de 35 % est détecté au voisinage du rotor tandis que la proportion de glissement au stator est d'environ 5%.

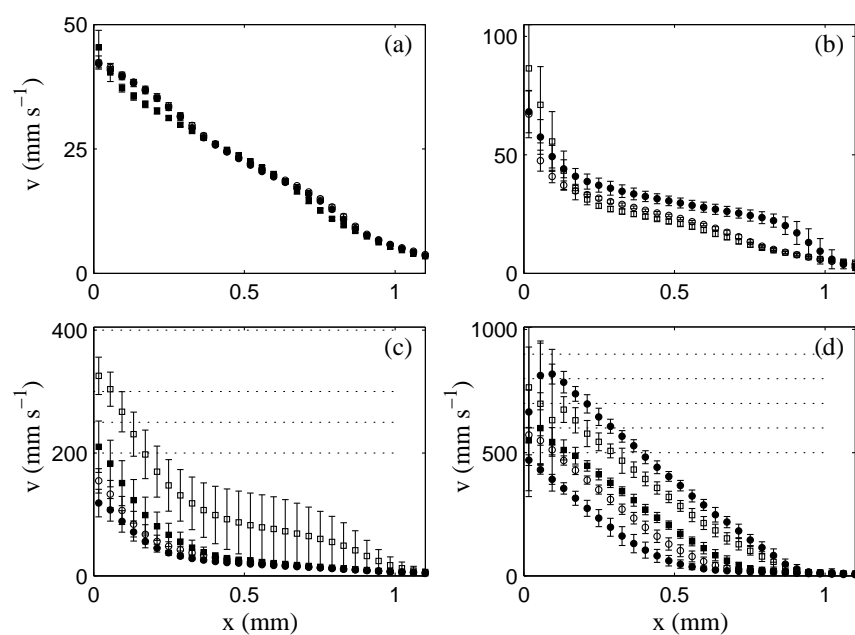


FIG. 3.41 – Moyenne des profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ sur les 100 dernières secondes de chaque palier à (a) $\dot{\gamma} = 70$ (\bullet), 80 (\circ), et 90 s^{-1} (\blacksquare) (b) $\dot{\gamma} = 100$ (\bullet), 120 (\circ) et 150 s^{-1} (\blacksquare) (c) $\dot{\gamma} = 200$ (\bullet), 250 (\circ), 300 (\blacksquare) et 400 s^{-1} (\square) (d) $\dot{\gamma} = 500$ (\bullet), 600 (\circ), 700 (\blacksquare), 800 (\square) et 900 s^{-1} (\bullet). Les pointillés sur (c) et (d) indiquent les vitesses du rotor.

- à partir de $\dot{\gamma} = 90 \text{ s}^{-1}$, une bande cisailée à $\dot{\gamma}_h = 110 \text{ s}^{-1}$ est nucléée près du rotor. À mesure que l'on augmente le cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$ le long du plateau, cette bande peu visqueuse croît. À $\dot{\gamma} = 900 \text{ s}^{-1}$, elle remplit presque tout l'entrefer.
- à $\dot{\gamma} = 120 \text{ s}^{-1}$ (○ sur la figure 3.41(b)) et à $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$ (□ sur la figure 3.41(c)), une bande supportant un cisaillement de l'ordre de 200 s^{-1} est nucléée au stator. Des barres d'erreur importantes sont détectées à $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$, indiquant des fluctuations du champ de vitesse de l'ordre de 20 %.
- la solution de micelles géantes glisse au voisinage du rotor. Le glissement est maximal dans la zone de coexistence, lorsque les profils sont inhomogènes.

Enfin, ajoutons qu'à partir de $\dot{\gamma} = 700 \text{ s}^{-1}$, nous avons constaté une diminution importante de l'intensité ultrasonore diffusée à certains endroits l'échantillon. À ces hauts taux de cisaillement, on peut penser qu'un effet de migration puisse mener à une répartition inhomogène des diffuseurs dans l'échantillon, en particulier si l'écoulement est instable. Par conséquent, sur certains profils individuels, les vitesses ne sont définies qu'en quelques points de l'entrefer. Ce manque de résolution apparaît surtout au voisinage du rotor. Les barres d'erreur importantes mises en évidence pour $\dot{\gamma} \leq 700 \text{ s}^{-1}$ au voisinage du rotor sont une conséquence de cette baisse de résolution ; elles ne sont pas liées à des fluctuations du champ de vitesse.

Suivant la démarche proposée au paragraphe 3.4.1, page 82, nous avons testé la compatibilité des profils de vitesse avec la courbe d'écoulement globale. Une nouvelle fois, les profils de vitesse théoriques déduits de la rhéologie globale ne permettent pas d'ajuster correctement les profils expérimentaux en appliquant le scénario classique du shear-banding. Les mêmes hypothèses avancées dans le cas $T = 41^\circ\text{C}$ peuvent permettre d'expliquer ce décalage entre comportement local et courbe d'écoulement globale :

- la courbe d'écoulement enregistrée ne décrit pas des états d'équilibre ;
- une dynamique des champs de vitesse, indépendante des fluctuations de la contrainte globale, apparaît dans l'entrefer de la cellule.

Ajoutons qu'à $T = 44^\circ\text{C}$, du glissement aux parois est détecté, ce qui induit un décalage entre le cisaillement global imposé par le rhéomètre $\dot{\gamma}$ et le cisaillement réellement ressenti dans l'échantillon en volume $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}$. La loi rhéologique globale s'en trouve affectée, et s'écarte du comportement réel local de l'échantillon. Le décalage entre lois rhéologiques globales et locales pourrait donc tirer son origine de cet effet. Pour s'affranchir du glissement, il faut déduire les profils de vitesse théoriques de la loi rhéologique « vraie » corrigée du glissement $\sigma = f(\dot{\gamma}_{\text{vrai}})$, qui décrit le comportement rhéologique effectif de l'échantillon. Malheureusement, nous ne disposons pas de profils de vitesse pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_A$ sur cette expérience et nous ne pouvons donc pas connaître le comportement rhéologique « vrai » de la solution de micelles géantes dans cet zone. Toutefois, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, le glissement diminue fortement à l'approche de $\dot{\gamma}_A$ et aux forts cisaillements. Ce résultat suggère que le glissement est plus faible dans les deux branches situées avant et après le plateau. Dans ce cas, l'ajustement de la courbe d'écoulement corrigée du glissement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ devrait conduire à des lois rhéologiques dans la branche à bas et à haut cisaillement similaires à celles déduites des données rhéologiques globales. L'existence de glissement ne permet donc pas ici d'expliquer l'incompatibilité des lois globale et locale.

Dans la suite, nous nous intéressons plus particulièrement à l'évolution du glissement aux parois.

Glissement aux parois

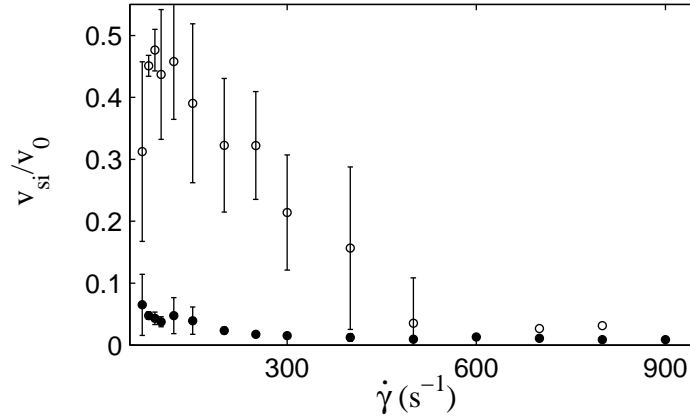


FIG. 3.42 – Glissement aux parois à $T = 44^\circ\text{C}$. Vitesses de glissement relatives au rotor v_{s1}/v_0 (\circ) et au stator v_{s2}/v_0 (\bullet) en fonction du cisaillement $\dot{\gamma}$.

Les vitesses de glissement sont déduites de tous les profils de vitesse individuels $v(x, t)$. Pour cela, les profils sont ajustés linéairement sur 3 points (soit $100 \mu\text{m}$) en $x = 0$ et $x = e$ (voir le paragraphe 3.3.2, page 75). Nous estimons ainsi les vitesses du fluide au rotor v_1 et au stator v_2 . Les vitesses de glissement sont données par les équations 3.8 et 3.9, page 75.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la résolution des profils de vitesse diminue fortement à partir de $\dot{\gamma} = 700 \text{ s}^{-1}$. Il devient alors difficile de déduire les vitesses du fluide aux parois des profils individuels. Les vitesses de glissement à ces taux de cisaillement élevés sont donc estimées à partir de la moyenne $\langle v(x) \rangle$ de l'ensemble des profils de vitesse enregistrés.

Les vitesses de glissement relatives v_{s1}/v_0 au rotor et v_{s2}/v_0 au stator sont tracées en fonction du cisaillement sur la figure 3.42. Comme à $T = 32^\circ\text{C}$ (voir le paragraphe 3.3.2), la solution de micelles géantes glisse essentiellement au voisinage du rotor.

Au stator, la proportion de glissement diminue de 5% à $\dot{\gamma} = 70 \text{ s}^{-1}$ à 2% à $\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$. Au rotor, v_{s1}/v_0 diminue aux plus faibles cisaillement : à $\dot{\gamma} = 70 \text{ s}^{-1}$, v_{s1}/v_0 est de l'ordre de 30 %. À partir de $\dot{\gamma} = 80 \text{ s}^{-1}$, le glissement augmente jusque près de 50% puis diminue jusque 5% en moyenne, à $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$. Cette figure met donc en évidence une diminution progressive du glissement relatif dans la solution de micelles géantes avec le cisaillement dans la zone du plateau de contrainte. Notons qu'à $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$, les barres d'erreur indiquent que des vitesses de glissement négatives sont détectées ; aux plus hauts cisaillements la vitesse du fluide mesurée près du rotor v_1 excède parfois la vitesse du rotor v_0 . Ce phénomène, déjà rencontré lors de l'enregistrement de la courbe d'écoulement à

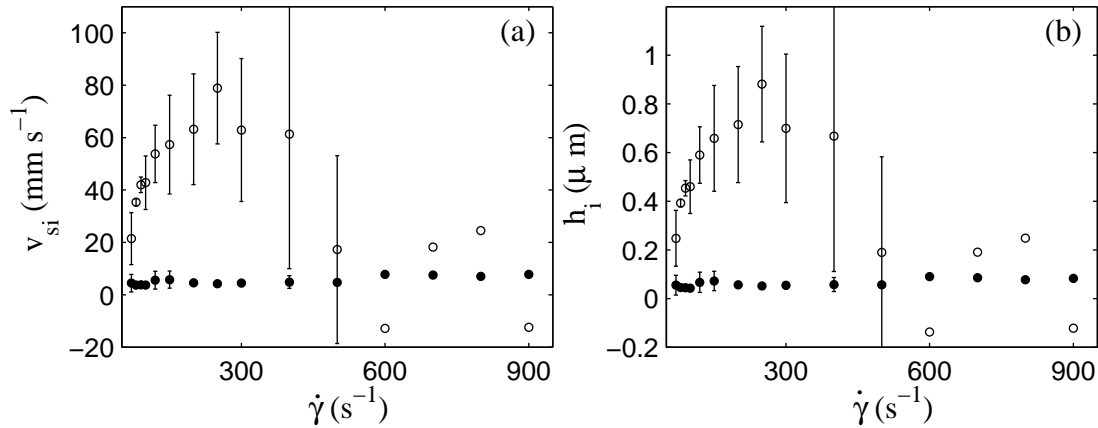


FIG. 3.43 – Glissement aux parois à $T = 44^\circ\text{C}$. (a) Vitesses de glissement au rotor v_{s1} (○) et au stator v_{s2} (●) en fonction du cisaillement $\dot{\gamma}$. (b) Épaisseur des films de lubrification au rotor h_1 (○) et au stator h_2 (●) en fonction du cisaillement $\dot{\gamma}$.

$T = 41^\circ\text{C}$, suggère que l'écoulement est instable aux forts taux de cisaillement (voir le paragraphe 3.4.1, page 92).

Les vitesses de glissement au rotor v_{s1} et v_{s2} sont tracées en fonction du cisaillement sur la figure 3.43. Le glissement au stator passe de 5 mm s^{-1} à 10 mm s^{-1} entre le début et la fin du plateau de contrainte. Il est négligeable par rapport au glissement au rotor entre $\dot{\gamma} = 70$ et 500 s^{-1} . Dans cet intervalle de cisaillement, la vitesse de glissement au rotor passe par un maximum à $\dot{\gamma} = 250 \text{ s}^{-1}$, où elle atteint 80 mm s^{-1} .

Aux plus forts cisaillements, le glissement au rotor semble diminuer. Toutefois il faut se rappeler que ces vitesses de glissement sont déterminées à partir de données qui présentent une résolution réduite. De plus, les vitesses de glissement déterminées à $\dot{\gamma} = 600 \text{ s}^{-1}$ et à $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ sont négatives ; les vitesses du fluide au rotor pour ces deux cisaillements sont donc supérieures à la vitesse du rotor. Ce résultat suggère la présence d'une instabilité dans l'écoulement, qui pourrait fausser la détermination des vitesses de glissement aux plus hauts cisaillements.

Comme dans la section précédente (paragraphe 3.3.2), il est possible de déduire des vitesses de glissement l'épaisseur des films de lubrification aux deux parois, en appliquant la relation :

$$h_i = \frac{\eta_f v_{si}}{\sigma_i} \quad (3.22)$$

où $\eta_f = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ est la viscosité des films de lubrification, que l'on assimile à la viscosité du solvant. Ces épaisseurs sont représentées sur la figure 3.43(b). L'épaisseur du film au rotor atteint une valeur maximale de près de $0,9 \mu\text{m}$ à $\dot{\gamma} = 250 \text{ s}^{-1}$.

Comme dans la phase nématique, la solution de micelles géantes glisse préférentiellement au rotor, avec une épaisseur maximale des films de lubrification au rotor comparable (dans la phase nématique, nous avons trouvé $1,5 \mu\text{m}$). Toutefois l'évolution du glisse-

ment au rotor n'est ici pas monotone : la vitesse de glissement au rotor augmente jusque $\dot{\gamma} = 250 \text{ s}^{-1}$ puis diminue jusque $\dot{\gamma} = 900 \text{ s}^{-1}$. Cependant, des vitesses de glissement négatives indiquent la présence d'écoulements instables aux plus hauts cisaillements, susceptibles de « masquer » le glissement aux parois. La décroissance des vitesses de glissement mesurées près du rotor aux plus hauts cisaillements pourrait donc tirer son origine du développement d'une instabilité à partir de $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$.

Description de la dynamique de l'écoulement

Dans ce paragraphe, nous présentons quelques comportements dynamiques caractéristiques de l'écoulement. Pour cela, nous allons décrire la dynamique des profils de vitesse enregistrés à $\dot{\gamma} = 70, 300, 400$ et 500 s^{-1} .

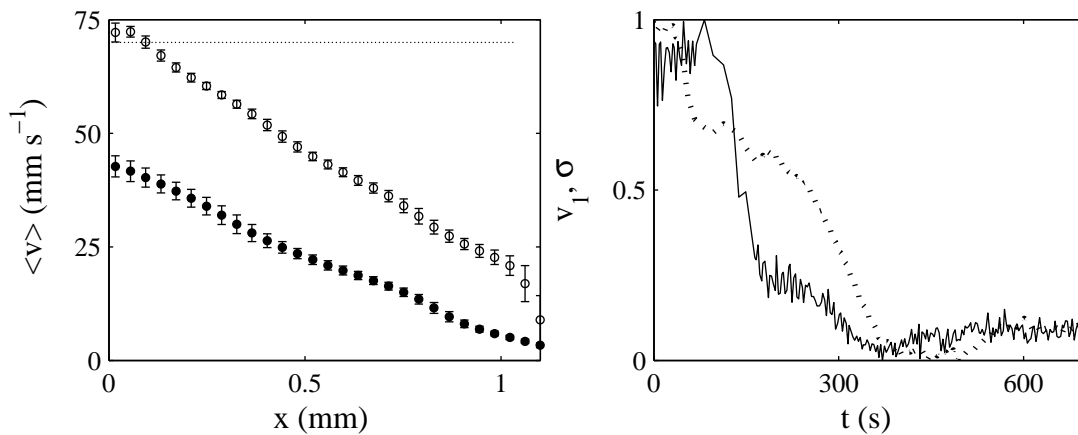


FIG. 3.44 – (a) Profils de vitesse moyens enregistrés à $\dot{\gamma} = 70 \text{ s}^{-1}$ pour $t = 0-113 \text{ s}$ (\circ) et $t = 180-700 \text{ s}$ (\bullet). La ligne en pointillés indique la vitesse du rotor $v_0 = 88 \text{ mm s}^{-1}$. (b) Contrainte à la paroi (trait plein) et vitesse du fluide au rotor v_1 (trait pointillé) normalisées selon $f_N = (f - f_{max}) / (f_{max} - f_{min})$, où f est le signal choisi et f_{min} et f_{max} ses minimum et maximum sur l'intervalle temporel considéré.

Dynamique de l'écoulement à $\dot{\gamma} = 70 \text{ s}^{-1}$. À $\dot{\gamma} = 70 \text{ s}^{-1}$, les données rhéologiques globales suggèrent que nous ne sommes pas à l'état d'équilibre, mais sur une branche métastable de la courbe d'écoulement. Pendant les 113 premières secondes de l'expérience (figure 3.44(a)), les profils de vitesse enregistrés présentent une bande cisillée à 100 s^{-1} au voisinage du stator. On note également la présence de glissement au stator de l'ordre de 15 %.

Au voisinage du rotor, une zone non cisillée définie par 2 points (épaisseur $100 \mu\text{m}$) et se déplaçant à une vitesse supérieure à la vitesse du rotor est à nouveau détectée. Comme nous l'avons expliqué dans la section 3.4.1, page 92, la détection d'une vitesse du fluide supérieure

à la vitesse du rotor indique que la vitesse du fluide n'est pas purement orthoradiale, ce qui pourrait être la conséquence d'une instabilité conduisant à un écoulement tridimensionnel.

À partir de $t = 113$ s, la solution de micelles géantes se met à glisser au voisinage du rotor. En 70 s, la vitesse du fluide près du rotor v_1 diminue jusque 45 mm s^{-1} . Simultanément, la bande fortement cisailée près du stator disparaît. Le glissement au stator diminue également jusque 5%.

Notons que ce phénomène présente une signature rhéologique. Sur la figure 3.44(b), nous avons représenté la vitesse du fluide au rotor et la réponse rhéologique en contrainte normalisés entre 0 et 1. Comme la vitesse du fluide au rotor, la contrainte diminue sensiblement (elle passe de 87 à 83 Pa, voir la figure 3.39(b)) sur la durée du palier de cisaillement.

L'apparition soudaine de glissement au rotor à ce taux de cisaillement, situé à l'entrée du plateau de contrainte, pourrait tirer son origine dans la nucléation d'une fine bande cisailée à $\dot{\gamma}_B$ et non résolue par notre montage. Rappelons que la résolution spatiale du dispositif ultrasonore est de $40\text{ }\mu\text{m}$. La nucléation d'une bande d'épaisseur $h \simeq 28\text{ }\mu\text{m}$ conduirait à un cisaillement dans la bande $v_{s1}/h \simeq 900\text{ s}^{-1}$, égal au cisaillement en sortie du plateau $\dot{\gamma}_B$. Contrairement au cas du glissement détecté à $T = 41^\circ\text{C}$ au cours d'un saut de cisaillement (voir le paragraphe 3.4.2, page 95), le « glissement » mesuré ici est donc compatible avec une bande cisailée à $\dot{\gamma}_B$ non résolue par notre technique à l'entrée dans le plateau.

Dynamique de l'écoulement à $\dot{\gamma} = 300\text{ s}^{-1}$. À partir de $\dot{\gamma} = 80\text{ s}^{-1}$, la dynamique de l'écoulement est caractérisée par des fluctuations périodiques de l'interface entre les bandes. Ces fluctuations sont bien mises en évidence sur le diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x, t)$ à $\dot{\gamma} = 300\text{ s}^{-1}$ (figure 3.45(a)) sur toute la durée du palier de cisaillement. Ces fluctuations ont ici une période d'environ 50 s. Trois profils individuels enregistrés pendant une oscillation sont présentés figure 3.45(b). Ces profils montrent clairement que le cisaillement dans la bande très cisailée $\dot{\gamma}_h$ n'est pas constant : il semble osciller en opposition de phase avec la position de l'interface. De même, la vitesse de glissement au rotor varie lorsque l'interface se déplace. Afin de mettre en évidence la dynamique de ces paramètres, nous avons représenté l'évolution temporelle de l'interface entre les bandes $\delta(t)$, des cisaillements dans les bandes $\dot{\gamma}_h(t)$ et $\dot{\gamma}_l(t)$, et du glissement aux parois $v_{s1}(t)$ et $v_{s2}(t)$ sur la figure 3.46.

Cette figure révèle que le cisaillement dans la bande fortement cisailée fluctue avec un temps caractéristique de l'ordre de 50 s. Il existe également une dynamique importante du glissement au rotor : la vitesse de glissement v_{s1} présente des fluctuations dont l'amplitude atteint 50 %.

De plus, il existe une corrélation entre la position de l'interface $\delta(t)$ et $\dot{\gamma}_h$: le coefficient de corrélation ces deux signaux, calculé selon l'équation 3.20 sur l'ensemble du palier, est $C = 0,3$, ce qui suffit à conclure que ces signaux sont corrélés. À nouveau, il n'existe par contre pas de corrélation linéaire entre $\delta(t)$ et $\dot{\gamma}_l(t)$: le coefficient de corrélation entre ces signaux est 0,1. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus après un saut de cisaillement à 289 s^{-1} à $T = 41^\circ\text{C}$ (voir le paragraphe 3.4.2, page 98).

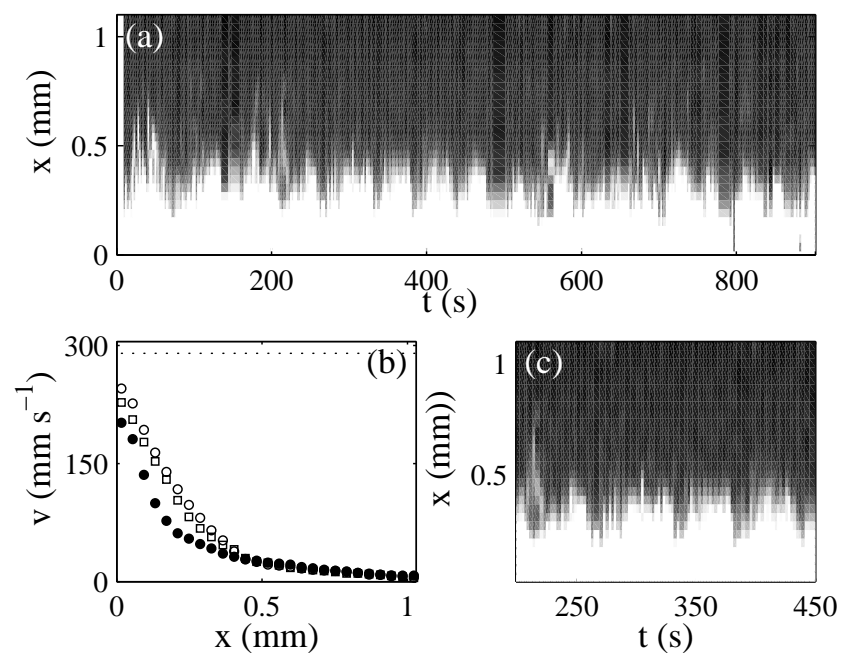


FIG. 3.45 – Fluctuations du champ de vitesse pendant l'enregistrement d'une courbe d'écoulement à $T = 44^\circ\text{C}$. Le cisaillement appliqué est $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$. La vitesse du rotor correspondante est $v_0 = 294 \text{ mm s}^{-1}$. (a) Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$. Une échelle de gris linéaire est utilisée : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 300 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse individuels $v(x, t)$ enregistrés à $t = 375 \text{ s}$ (\circ), 385 s (\bullet) et 405 s (\square). (c) Zoom sur $\dot{\gamma}(x, t)$ pour $t = 200\text{--}450 \text{ s}$.

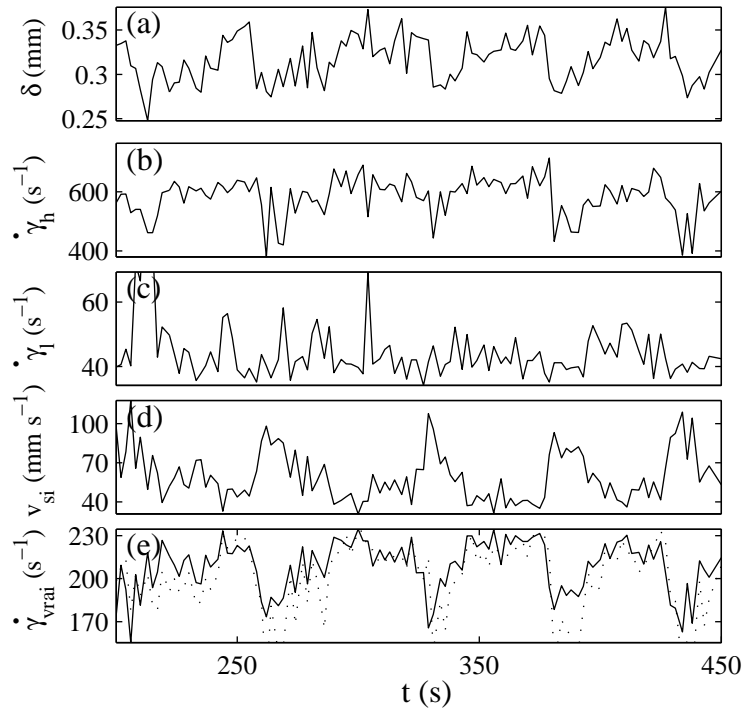


FIG. 3.46 – Description de la dynamique de l'écoulement à $T = 44^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$. Fluctuations (a) de la position de l'interface $\delta(t)$, (b) des cisaillements dans les bandes $\dot{\gamma}_h(t)$ et (c) $\dot{\gamma}_l(t)$, (d) de la vitesse de glissement au rotor $v_{s1}(t)$, (e) du cisaillement vrai $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}(t)$. Les pointillés sur (e) correspondent au cisaillement vrai calculé à partir de l'équation 3.23.

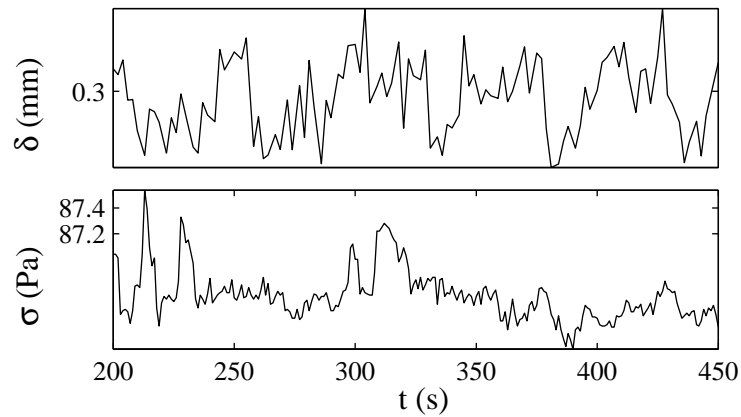


FIG. 3.47 – Fluctuations de la position de l'interface $\delta(t)$ et de la contrainte globale $\sigma(t)$ à $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$.

La corrélation entre la position de l'interface $\delta(t)$ et la vitesse de glissement au rotor $v_{s1}(t)$ est particulièrement bien mise en évidence : le coefficient de corrélation entre ces signaux est 0,5. Il existe donc une corrélation entre les fluctuations de l'écoulement en volume et la dynamique du fluide aux parois.

Les fluctuations importantes de la vitesse de glissement imposent une variation considérable du cisaillement supporté par la solution. La figure 3.46(e) révèle que $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}$ varie entre 160 et 230 s^{-1} . Tout se passe comme si l'échantillon était soumis à un cisaillement oscillant.

La continuité des vitesses impose qu'à tout instant t , la relation

$$\dot{\gamma}_{\text{vrai}}(t) \approx \frac{\delta(t)}{e}(\dot{\gamma}_h(t) - \dot{\gamma}_l(t)) + \dot{\gamma}_l(t) \quad (3.23)$$

soit vérifiée (aux corrections géométriques près). Sur la figure 3.46(e), on a représenté en pointillés le cisaillement vrai calculé par cette relation à partir des données $\dot{\gamma}_h(t)$ et $\dot{\gamma}_l(t)$. Comme attendu, la courbe obtenue correspond raisonnablement bien aux valeurs du cisaillement vrai déduites des données expérimentales. Les variations temporelles de $\delta(t)$, $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}(t)$, $\dot{\gamma}_1(t)$, $\dot{\gamma}_2(t)$ sont liées par la relation 3.23.

La figure 3.47 représente la réponse en contrainte $\sigma(t)$ et la position de l'interface $\delta(t)$ entre $t = 200$ et $t = 450$ s. Le coefficient de corrélation entre ces signaux est de 0,05. La dynamique de l'écoulement est donc indépendante des fluctuations de la rhéologie globale, et les fluctuations de la contrainte globale enregistrées par le rhéomètre ne permettent pas d'expliquer l'origine des variations temporelles ainsi mises en évidence.

Dynamique de l'écoulement à $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$. À $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$, on observe à nouveau des fluctuations quasiment périodiques de l'interface entre les bandes entre $t = 0$ et $t = 400$ s (figure 3.48(a)). Ces oscillations ont ici une période d'environ 30 s.

À partir de $t = 400$ s, des fluctuations spatio-temporelles importantes de l'écoulement apparaissent. Le champ de vitesse devient alors fortement non-stationnaire : au milieu de l'entrefer, on enregistre des variations de vitesse de 30 à 250 mm s^{-1} en une vingtaine de secondes. La figure 3.48(b) décrit un événement caractéristique se produisant entre $t = 565$ et $t = 620$ s. Une bande fortement cisailée est nucléée au voisinage du stator, puis se « déplace » vers le rotor. De manière transitoire, quatre bandes de cisaillement différents peuvent coexister dans l'écoulement. Cela est particulièrement bien mis en évidence sur l'agrandissement du diagramme spatio-temporel figure 3.48(c) : entre $t = 565$ et $t = 620$ s et $t = 650$ et $t = 670$ s, par exemple, on voit clairement une succession de quatre bandes alternativement faiblement et fortement cisillées entre le stator ($x = 1 \text{ mm}$) et le rotor ($x = 0 \text{ mm}$). Après une durée de l'ordre de 50 s, la bande fortement cisillée initialement apparue au stator disparaît et l'écoulement se sépare à nouveau en deux bandes fortement et faiblement cisillées. Ce phénomène se répète quatre fois au cours de ce palier de cisaillement. Même si la vitesse du fluide reste toujours inférieure à la vitesse du rotor, ce résultat suggère que l'écoulement devient instable à la fin de ce palier de cisaillement. Toutefois, ce comportement spatio-temporel n'est mis en évidence qu'à 400 s^{-1} . Aux autres taux de cisaillement appliqués le long du plateau de contrainte, la dynamique de l'écoulement est

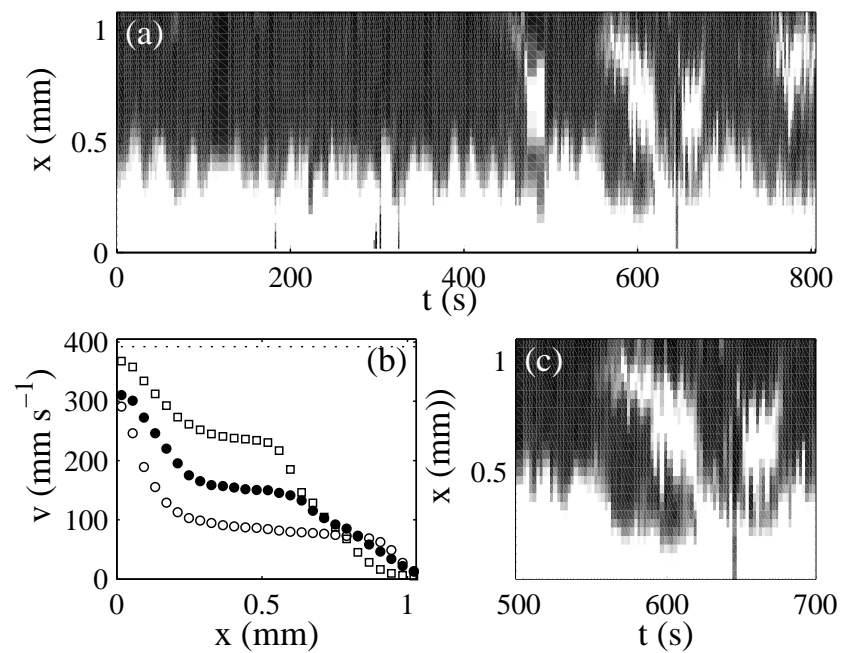


FIG. 3.48 – Fluctuations du champ de vitesse à $T = 44^\circ\text{C}$, pour $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$. La vitesse du rotor correspondante est $v_0 = 392 \text{ mm s}^{-1}$. (a) Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$. Une échelle de gris linéaire est utilisée : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 400 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse individuels $v(x, t)$ enregistrés à $t = 571 \text{ s}$ (○), 589 s (●) et 590 s (□). (c) Zoom sur $\dot{\gamma}(x, t)$ pour $t = 500\text{--}700 \text{ s}$.

essentiellement caractérisée par des fluctuations quasiment périodiques de l'interface entre les bandes (similaires aux oscillations mises en évidence à $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$ et visibles sur le diagramme spatio-temporel au début du palier à 400 s^{-1}).

Nous nous intéressons maintenant au comportement transitoire de la phase de micelles géantes dans la zone du plateau de contrainte. Pour celà, nous présentons dans la section suivante les résultats d'expériences utilisant une procédure en sauts de cisaillement.

3.5.2 Sauts de cisaillement à $\dot{\gamma} = 186 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 589 \text{ s}^{-1}$

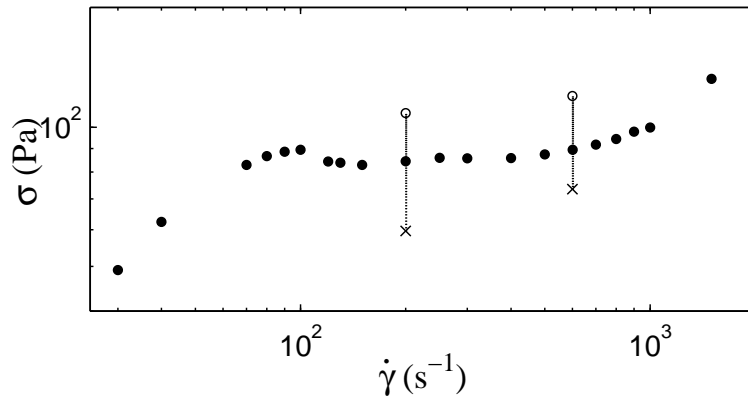


FIG. 3.49 – Zoom sur la courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ obtenue à $T = 44^\circ\text{C}$ et expériences en saut de cisaillement. Les symboles \circ et \times indiquent respectivement le maximum et la dernière valeur de $\sigma(t)$ après les expériences en saut de cisaillement de 0 à 186 s^{-1} et de 0 à 589 s^{-1} .

$\dot{\gamma} (\text{s}^{-1})$	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
186	24000	10060	2-3 s
589	14800	4960	2-3 s pour $t < 7640$ s puis 5 s

TAB. 3.6 – Procédure de sauts de cisaillement à $T = 44\text{--}45^\circ\text{C}$.

La procédure employée est similaire à celle décrite dans le paragraphe 3.4.2. Au temps $t = 0$, on applique sur l'échantillon initialement au repos un palier de cisaillement. Les échantillons sont chargés avant le début de chaque expérience. Les expériences menées à $T = 44^\circ\text{C}$ après un saut de cisaillement de 0 à 186 s^{-1} ont été détaillées dans la référence [61].

La figure 3.49 présente les relaxations de contrainte superposées à la courbe d'écoulement enregistrée à $T = 44^\circ\text{C}$. Au cours du temps, la contrainte, dont la valeur excède initialement largement la valeur du plateau, diminue et passe finalement en dessous du plateau de contrainte. Ces résultats suggèrent que la courbe d'écoulement enregistrée à

$T = 44^\circ\text{C}$ ne décrit pas des états stationnaires. Le temps d'attente nécessaire pour atteindre un cisaillement de l'ordre de 186 s^{-1} sur la courbe d'écoulement est de 16260 s , et est effectivement bien inférieur à la durée de l'enregistrement du transitoire à 186 s^{-1} . Par contre, on atteint un cisaillement proche de 589 s^{-1} en 19860 s sur la courbe d'écoulement, alors que la durée de l'expérience au saut de cisaillement à 589 s^{-1} n'est que de 14800 s ; on s'attend donc à ce que la contrainte ait relaxé davantage sur la courbe d'écoulement, ce qui n'est pas le cas ici.

Il faut néanmoins garder à l'esprit que comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 3.4.2 page 95, l'hypothèse d'une dépendance de la contrainte mesurée au chargement dans la cellule de Couette ne peut être écartée. La comparaison entre données enregistrées pendant un transitoire et lors d'une procédure en paliers de cisaillements croissants est par conséquent délicate.

Dans la suite, nous allons détailler le comportement local de la solution de micelles géantes pendant ces deux transitoires.

Évolution après un saut de cisaillement de 0 à 186 s^{-1}

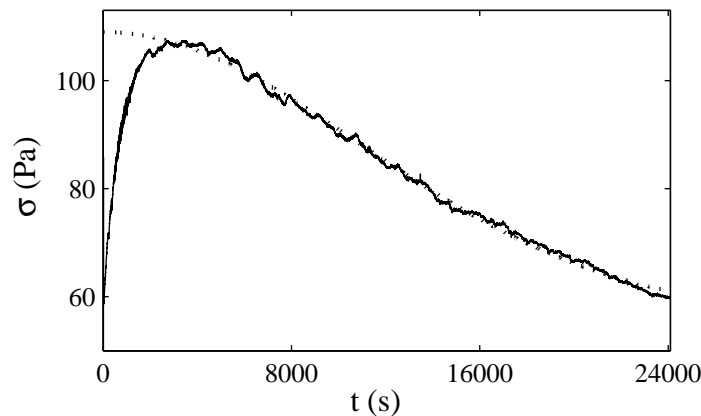


FIG. 3.50 – Réponse temporelle $\sigma(t)$ enregistrée à $T = 44^\circ\text{C}$ après un saut de cisaillement de 0 à $\dot{\gamma} = 186\text{ s}^{-1}$. La courbe en pointillés est l'ajustement sigmoïdal de $\sigma(t)$ donné par l'équation 3.24 avec $\sigma_\infty = 56,4\text{ Pa}$, $\sigma_M = 109\text{ Pa}$ et $\tau_s = 15420\text{ s}$.

La figure 3.50 présente la réponse temporelle de la contrainte $\sigma(t)$ après un saut de cisaillement de 0 à 186 s^{-1} . À l'issue des 6 h d'enregistrement, la contrainte n'a toujours pas atteint un état d'équilibre. Entre $t = 6000\text{ s}$ et $t = 24000\text{ s}$, la relaxation de la contrainte est correctement ajustée par une exponentielle étirée d'équation :

$$\sigma(t) = \sigma_\infty + (\sigma_M - \sigma_\infty) \exp((-t/\tau_s)^\alpha) \quad (3.24)$$

avec $\alpha = 2$ et $\tau_s = 15420\text{ s}$. Cette relaxation sigmoïdale de la contrainte peut être associée à la nucléation et croissance à une dimension d'une bande de fluide orientée, dans l'hypothèse

où ce phénomène correspond à une transition du premier ordre induite par le cisaillement [10].

Simultanément à l'acquisition des données rhéologiques globales, on enregistre des profils de vitesse toutes les 2 s. La figure 3.51 regroupe l'ensemble des données de vélocimétrie ultrasonore enregistrées pendant la relaxation de la contrainte sous forme de diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x, t)$. Sur le diagramme on peut tout d'abord observer la nucléation et croissance d'une bande fortement cisailée au rotor. Cette évolution « lente » de l'écoulement sera analysée dans le paragraphe suivant. Des fluctuations « rapides » du champ de vitesse sont également mises en évidence. Nous décrirons cette dynamique dans un second paragraphe.

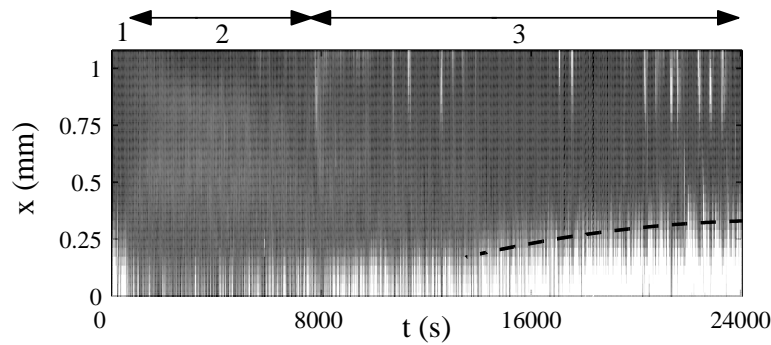


FIG. 3.51 – Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$ après un saut de 0 à 186 s^{-1} à $T = 44^\circ\text{C}$. Une échelle de gris linéaire est utilisée pour coder les valeurs des cisaillements locaux : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 300 \text{ s}^{-1}$. La courbe en tirets noirs est donnée par l'équation 3.25 avec $t_0 = 13500 \text{ s}$, $\delta(t_0) = 0,17 \text{ mm}$, et $B = 1,17 \cdot 10^{-6} \text{ mm Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$. $\sigma_\infty = 56,4 \text{ Pa}$ est déduit de figure 3.50.

Description de l'évolution « lente » de l'écoulement (figure 3.52) L'analyse des profils de vitesse moyennés sur au plus 6 minutes révèle l'existence de trois régimes différents le long de la relaxation de la contrainte. Les flèches sur le diagramme spatio-temporel 3.51 indiquent les intervalles de temps correspondants à ces trois régimes. Juste après le début de l'expérience, l'écoulement est inhomogène : deux bandes de cisaillement coexistent dans l'entrefer de la cellule pendant environ 200 s. Les cisaillements locaux dans les bandes sont $\dot{\gamma}_h = 360 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_l = 16 \text{ s}^{-1}$. L'interface entre les bandes est située à $\delta \simeq 0,3 \text{ mm}$ du rotor. On constate également la présence de glissement aux parois : les vitesses de glissement sont $v_{s1} = 79 \text{ mm s}^{-1}$ au rotor et $v_{s2} = 3 \text{ mm s}^{-1}$ au stator. Le glissement est une fois de plus dissymétrique et apparaît préférentiellement dans la phase de faible viscosité, au voisinage du rotor.

Dans le second régime, l'écoulement devient globalement homogène pendant 8000 s (excepté pour une petite zone localisée près du rotor, voir figure 3.53). La vitesse de glissement détectée au rotor a augmenté ($v_{s1} = 138 \text{ mm s}^{-1}$) tandis que le glissement est négligeable

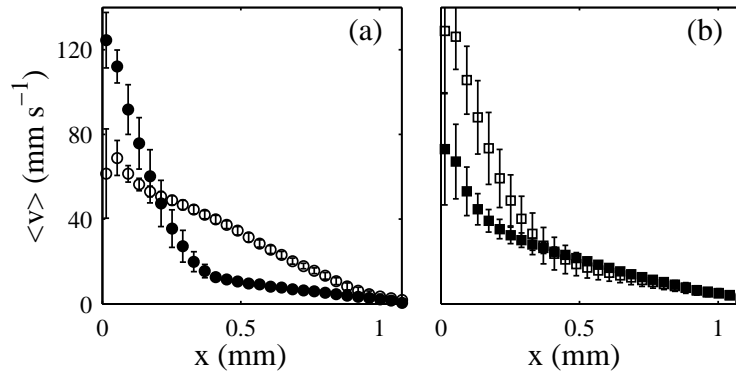


FIG. 3.52 – Dynamique lente après un saut de 0 à 186 s^{-1} à $T = 44^\circ\text{C}$. Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ moyennés sur (a) $t = 2\text{--}25$ (\bullet), $4400\text{--}4700$ (\circ), (b) $12000\text{--}12230$ (\blacksquare), et $23600\text{--}23840$ (\square). Les barres d'erreur sont les déviations standards des vitesses. La vitesse du rotor à $\dot{\gamma} = 186\text{ s}^{-1}$ est $v_0 = 200\text{ mm s}^{-1}$.

au stator. Ajoutons que le film de lubrification au rotor supporte un cisaillement de 3000 s^{-1} et ne peut donc pas être assimilé à une bande de phase induite par le cisaillement plus fine que la résolution de notre montage. Le cisaillement « vrai » supporté par le système est $\dot{\gamma}_{\text{vrai}} = 63\text{ s}^{-1}$. Ce taux de cisaillement est légèrement inférieur au taux de cisaillement en entrée du plateau $\dot{\gamma}_A \simeq 70\text{ s}^{-1}$ défini précédemment lors de l'enregistrement de la courbe d'écoulement à $T = 44^\circ\text{C}$, ce qui peut expliquer que l'écoulement apparaisse homogène.

Enfin, de $t = 8000\text{ s}$ à la fin de l'expérience, les profils de vitesse montrent la croissance d'une bande fortement cisailée localisée près du rotor. La bande très cisailée croît jusqu'à remplir un tiers de l'entrefer. Pendant ce processus de croissance, la vitesse de glissement au rotor v_{s1} décroît de 138 à 68 mm s^{-1} de sorte que le cisaillement moyen dans la bande très cisailée reste en moyenne constant et égal à $\dot{\gamma}_h = 360\text{ s}^{-1}$. Dans le même intervalle de temps, le taux de cisaillement dans la bande faiblement cisailée est $\dot{\gamma}_l = 40\text{ s}^{-1}$ et reste à peu près constant. Les taux de cisaillement dans les bandes $\dot{\gamma}_h$ et $\dot{\gamma}_l$ diffèrent des taux de cisaillement en sortie $\dot{\gamma}_B \simeq 900\text{ s}^{-1}$ et en entrée de plateau $\dot{\gamma}_A \simeq 70\text{ s}^{-1}$ définis précédemment à partir de la courbe d'écoulement. Toutefois, il est probable que les limites du plateau de contrainte se déplacent à mesure que l'on s'approche de l'état stationnaire. Les courbes d'écoulement enregistrées pour différents temps d'attente par Cappelaere *et al.* [27] montrent en effet que lorsque le temps d'attente par palier passe de 5 s à un temps d'attente suffisant pour que la courbe d'écoulement décrive des états stationnaires, les cisaillements en sortie et en entrée de plateau $\dot{\gamma}_B$ et $\dot{\gamma}_A$ diminuent respectivement de 800 à 300 s^{-1} et de 20 à 10 s^{-1} (voir la figure 3.5, page 64). À l'issue de l'expérience, on peut donc penser que le plateau de contrainte correspondant à nos données est « décalé » par rapport au plateau de contrainte mis en évidence sur la courbe d'écoulement enregistrée à $T = 44^\circ\text{C}$. Toutefois, comme nous l'avons mentionné, la comparaison entre la courbe d'écoulement et les données enregistrées pendant en saut de cisaillement est discutable.

Il est naturel de penser qu'il existe une corrélation entre la relaxation sigmoïdale de

la contrainte à partir de $t = 6000$ s et la nucléation/croissance d'une bande. Notons que la croissance d'une bande orientée pendant un transitoire a été observée par biréfringence par Lerouge *et al.* [63] mais elle n'est toutefois pas corrélée à la relaxation sigmoïdale de la contrainte enregistrée pendant l'expérience.

Dans la référence [93], afin de décrire la cinétique de l'écoulement pendant un transitoire, Radulescu *et al.* développent un modèle de réaction-diffusion basé sur l'équation de Johnson-Segalman. Ce modèle montre que les relaxations lentes de la contrainte peuvent être reliées au déplacement de l'interface entre les bandes dans l'entrefer. Le déplacement de la bande déduit de ce modèle est de la forme :

$$\delta(t) = \delta(t_0) + B \int_{t_0}^t (\sigma(t') - \sigma_\infty) dt' \quad (3.25)$$

Ce modèle décrit bien nos données pour des paramètres choisis $t_0 = 13500$ s, $\delta(t_0) = 0,17$ mm, $B = 1,17 \cdot 10^{-6}$ mm Pa⁻¹ s⁻¹ et $\sigma_\infty = 56,4$ Pa (voir la ligne hachurée sur la figure 3.51). Notons qu'avant $t_0 = 13500$ s, la bande très cisailée au rotor n'est pas encore nucléée et le modèle ne s'applique donc pas. Ce résultat montre que même sans prendre en compte les détails microscopiques de notre système, un modèle « mécanique » basé sur l'équation de Johnson-Segalman permet de décrire la croissance lente de la bande observée expérimentalement. Cet ajustement indique en outre que le déplacement de la bande est cohérent avec la relaxation de la contrainte $\sigma(t)$.

Enfin, Lerouge *et al.* ont observé par biréfringence une évolution similaire de l'écoulement dans le système de micelles géantes CTAB/NaSal/H₂O [64]. Toutefois ce système est beaucoup plus « rapide » que le nôtre, puisque que les données de biréfringence semblent indiquer que l'interface entre les bandes est stationnaire 20 s après le début de l'expérience.

Description de la dynamique rapide (figure 3.53) La figure 3.53 décrit les fluctuations rapides du champ de vitesse mises en évidence tout au long de l'expérience. On distingue trois types de phénomènes dynamiques :

- dans le second régime ($t \simeq 200$ – 8000 s), les figures 3.53(a) et (b) révèlent l'apparition intermittente d'une fine bande de largeur ≥ 150 μ m toutes les 5 à 20 s ;
- les figures 3.53(c) et (d) mettent en évidence pendant la phase de croissance de la bande fortement cisailée ($t \simeq 8000$ – 24000 s) des oscillations périodiques de période 50 s de la position de l'interface entre les bandes. La figure 3.54 montre qu'il existe dans cet intervalle de temps une forte corrélation entre les fluctuations de l'interface et la vitesse de glissement au rotor v_{s1} : le coefficient de corrélation entre signaux est, dans l'intervalle $t = 8000$ – 20000 s, $C = 0,3$. Dans l'intervalle montré sur la figure, il atteint $C = 0,5$. De même, on note une corrélation importante entre la position de l'interface $\delta(t)$ et les fluctuations des cisaillements locaux supportés par les bandes $\dot{\gamma}_h$ ($C=0,4$ entre 8000 et 20000 s) et $\dot{\gamma}_l$ ($C=0,3$ dans le même intervalle). À nouveau ces oscillations ne présentent pas de signature rhéologique particulière (voir la figure 3.54(f)). Aucune corrélation linéaire n'est mise en évidence entre les oscillations de l'interface $\delta(t)$ et de la contrainte globale $\sigma(t)$: tout au long de l'expérience, $C < 0,15$.

- enfin on observe la nucléation et la destruction d'une bande très cisillée au stator. Ce phénomène se développe en 200 s et apparaît de plus en plus fréquemment vers la fin de l'expérience.

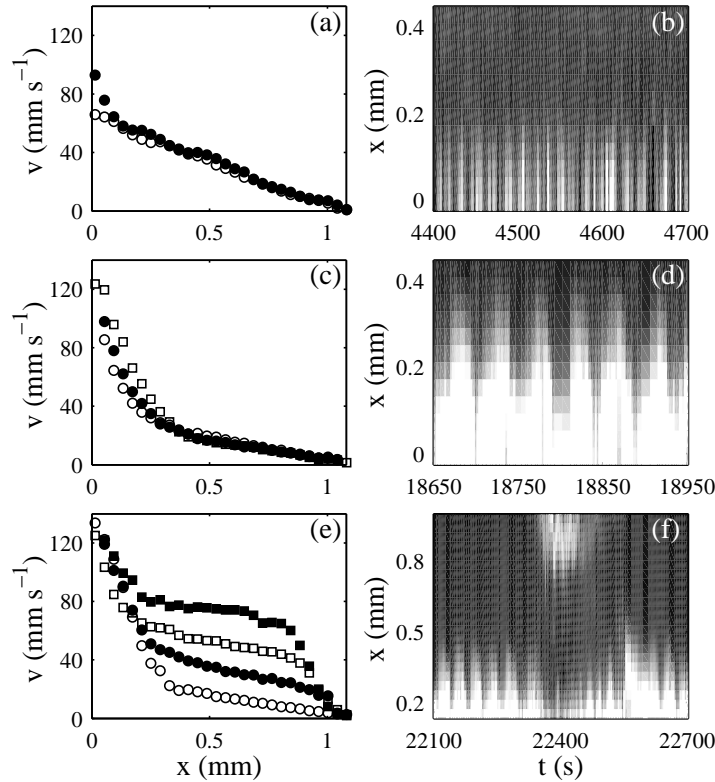


FIG. 3.53 – Dynamique rapide après un saut de 0 à 186 s^{-1} à $T = 44^\circ\text{C}$. (a) Profils de vitesse enregistrés durant l'apparition intermittente d'une bande très cisillée au rotor ($x \lesssim 150\ \mu\text{m}$) à $t = 4505$ (●), et 4508 s (○). (b) Zoom de $\dot{\gamma}(x, t)$ sur $t = 4400\text{--}4700$ s. (c) Profils de vitesse enregistrés pendant une oscillation de l'interface à $t = 18800$ (○), 18810 (●), et 18818 s (□). (d) Zoom de $\dot{\gamma}(x, t)$ sur $t = 18650\text{--}18950$ s. (e) Profils de vitesse enregistrés pendant la nucléation d'une deuxième bande très cisillée au stator à $t = 22292$ (○), 22350 (●), 22388 (□), et 22463 s (■). (f) Zoom de $\dot{\gamma}(x, t)$ sur $t = 22100\text{--}22700$ s.

Évolution de l'écoulement après un saut de cisaillement de 0 à 589 s^{-1}

Les résultats obtenus après un saut de cisaillement de 0 à 589 s^{-1} sont similaires à ceux obtenus après un saut de cisaillement de 0 à 186 s^{-1} . On observe à nouveau une relaxation très lente de la contrainte sur près de 4 heures. À la fin de l'enregistrement, l'état stationnaire n'est toujours pas atteint. Pour $t > 1000$ s, cette relaxation est correctement ajustée par une fonction exponentielle avec $\tau_e = 7112$ s. Dans la référence [10], Berret *et al.*

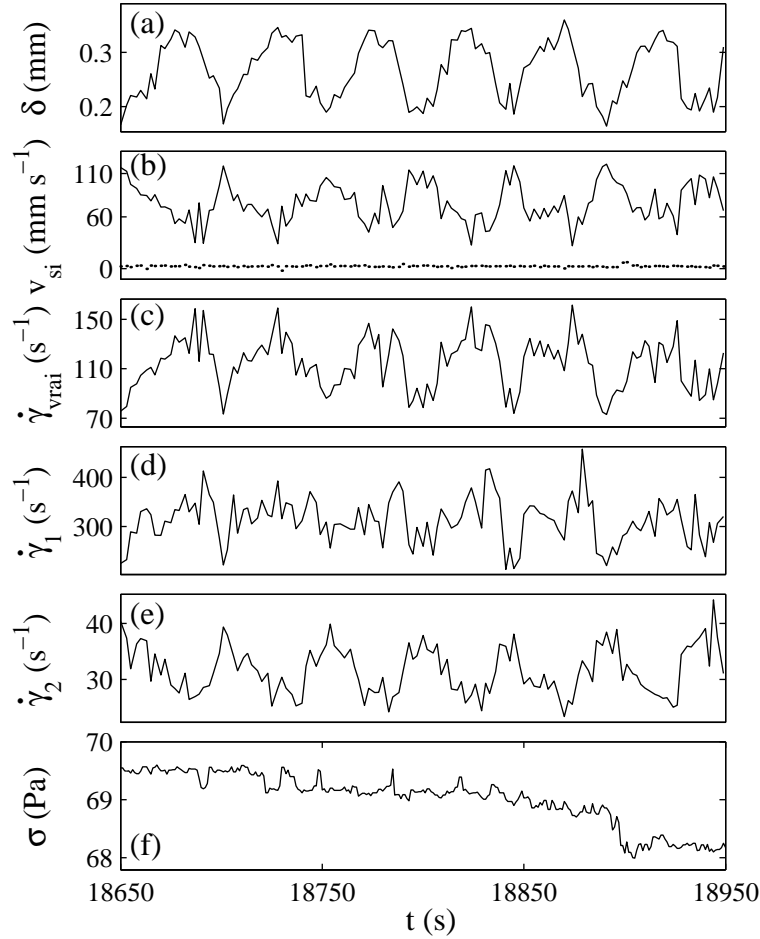


FIG. 3.54 – Fluctuations temporelles (a) de la position de l'interface $\delta(t)$, (b) des vitesses de glissement au rotor (trait plein) et au stator (pointillés) $v_{si}(t)$, (c) du taux de cisaillement local dans la bande très cisailée $\dot{\gamma}_1(t)$, (d) du taux de cisaillement local dans la bande faiblement cisailée $\dot{\gamma}_2(t)$, (e) du cisaillement vrai $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}(t)$ et (f) de la réponse temporelle de la contrainte $\sigma(t)$ après un saut de cisaillement de 0 à 186 s^{-1} à $T = 44^\circ\text{C}$.

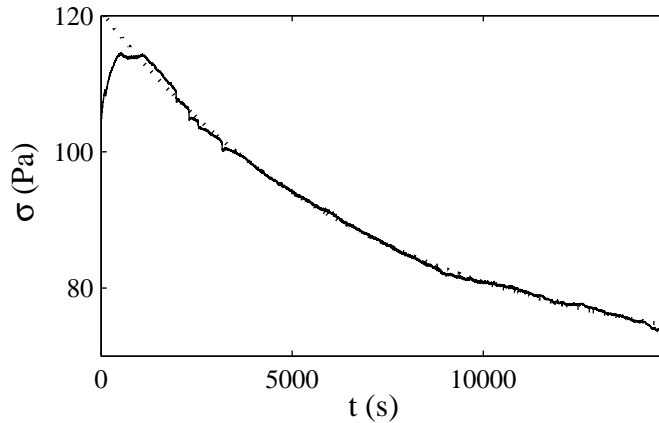


FIG. 3.55 – Réponse temporelle $\sigma(t)$ enregistrée à $T = 45^\circ\text{C}$ après un saut de cisaillement de 0 à $\dot{\gamma} = 589\text{ s}^{-1}$. La courbe en pointillés est l’ajustement exponentiel de $\sigma(t)$ donné par l’équation 3.21 avec $\sigma_\infty = 68\text{ Pa}$, $\sigma_M = 121\text{ Pa}$ et $\tau_e = 7112\text{ s}$.

montrent que la forme des réponses transitoires de la contrainte est sigmoïdale au début du plateau (voir la relaxation de la contrainte après un saut à $\dot{\gamma} = 186\text{ s}^{-1}$ figure 3.50) puis devient exponentielle aux plus hauts cisaillements. Ce point sera discuté plus en détail à la fin de ce chapitre.

Le diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux présenté figure 3.56 décrit l’évolution de l’écoulement. Un profil de vitesse est enregistré en 0,1 s toutes les 2 s pour $t = 0\text{--}7700\text{ s}$ et toutes les 5 s pour $t = 7700\text{--}14800\text{ s}$.

Description de la dynamique lente (Fig 3.57) L’évolution lente de l’écoulement est, cette fois, essentiellement caractérisée par la croissance de la bande fortement cisailée. Contrairement au saut à 186 s^{-1} , on n’observe pas de régime où l’écoulement reste homogène (régime 2 sur la figure 3.51). Ici, la bande fortement cisailée est nucléée dès le début de l’expérience. Le glissement au rotor est important au début de l’expérience ($v_{s1} \approx 200\text{ mm s}^{-1}$), et diminue avec le temps jusqu’à totalement disparaître à la fin de l’enregistrement. Les cisaillements locaux dans les bandes ne sont pas constants : $\dot{\gamma}_h$ et $\dot{\gamma}_l$ diminuent respectivement de 1250 à 910 s^{-1} et de 130 à 35 s^{-1} sur la durée de l’expérience.

Si l’on admet qu’à tout instant $\dot{\gamma}_h \simeq \dot{\gamma}_B$ et $\dot{\gamma}_l \simeq \dot{\gamma}_A$, alors l’évolution du cisaillement supporté par les bandes $\dot{\gamma}_h$ et $\dot{\gamma}_l$ indique un décalage progressif du plateau de contrainte vers les faibles cisaillements à mesure que l’on s’approche de l’état stationnaire, compatible avec la remarque précédente (paragraphe 3.5.2, page 123) et la figure 3.5, page 64 extraite de la référence [27].

Comme après le saut de 0 à 186 s^{-1} , l’évolution de la position de l’interface en fonction du temps est correctement ajustée par le modèle de Radulescu *et al.* [91] donnée par l’équation 3.25 avec $t_0 = 1700\text{ s}$, $\delta(t_0) = 0,33\text{ mm}$, $B = 2,33 \cdot 10^{-6}\text{ mm Pa}^{-1}\text{ s}^{-1}$ et $\sigma_\infty = 68\text{ Pa}$.

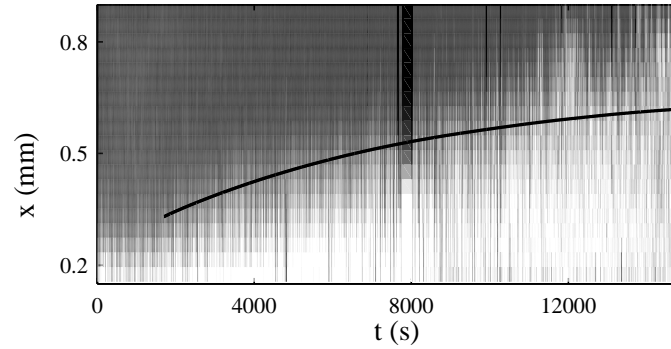


FIG. 3.56 – Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$ après un saut de cisaillement de 0 à 589 s^{-1} à $T = 45^\circ\text{C}$. Une échelle de gris linéaire est utilisée pour coder les valeurs des cisaillements locaux : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 900 \text{ s}^{-1}$. La courbe trait plein est donnée par l'équation 3.25 avec $t_0 = 1700 \text{ s}$, $\delta(t_0) = 0.33 \text{ mm}$, et $B = 2.33 \cdot 10^{-6} \text{ mm Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$. $\sigma_\infty = 68 \text{ Pa}$ est déduit de figure 3.55.

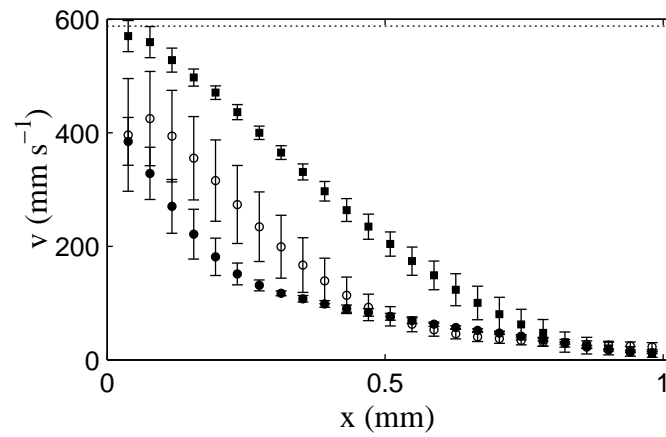


FIG. 3.57 – Dynamique lente après un saut de cisaillement de 0 à 589 s^{-1} à $T = 45^\circ\text{C}$. Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ moyennés sur $t = 500\text{--}561$ (\bullet), $7000\text{--}7062$ (\circ), et $14000\text{--}14152$ s (\blacksquare). Les barres d'erreur sont les déviations standard des vitesses. La ligne en pointillés indique la vitesse du rotor $v_0 = 588 \text{ mm s}^{-1}$.

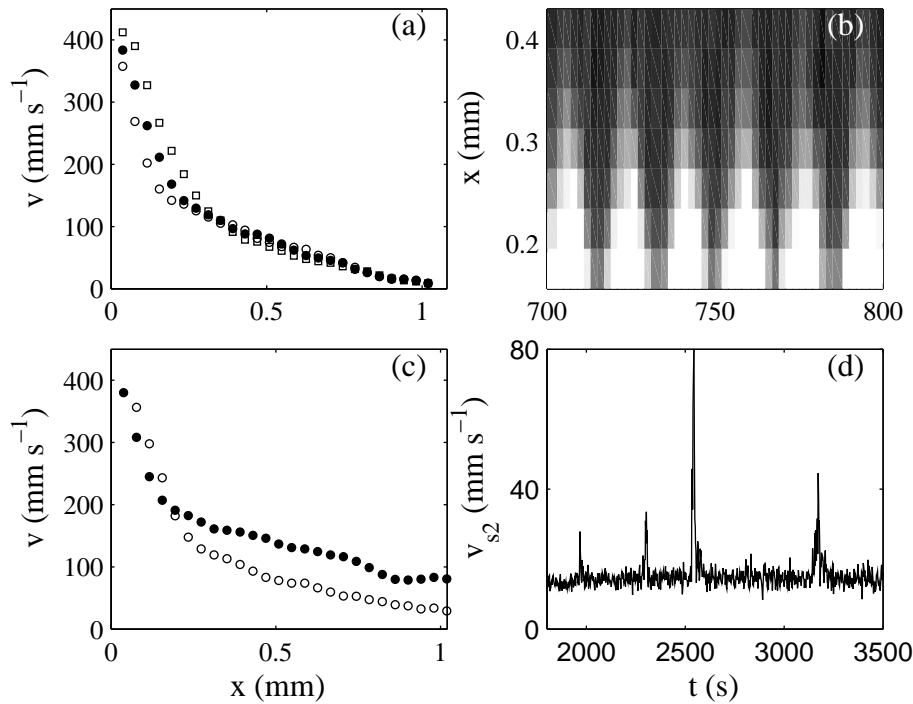


FIG. 3.58 – Dynamique rapide après un saut de cisaillement de 0 à 589 s^{-1} à $T = 45^\circ\text{C}$. (a) Profils de vitesse individuels enregistrés pendant une oscillation de l’interface à $t = 750$ (●), 754 (□), et 758 s (○). (b) Zoom sur $\dot{\gamma}(x, t)$ entre $t = 700$ s et $t = 800$ s. (c) Profils de vitesse individuels enregistrés pendant l’augmentation soudaine du glissement au stator à $t = 2533$ et 2544 s. (d) Évolution de la vitesse de glissement au stator entre $t = 1800$ et $t = 3600$ s.

Description de la dynamique rapide (Fig 3.58) La dynamique de l’écoulement est résumée figure 3.58. Une nouvelle fois, elle est essentiellement décrite par des oscillations périodiques de la bande fortement cisailée. La période des oscillations est de l’ordre de 20 s. Comme nous l’avons déjà vu, ces oscillations sont corrélées aux dynamiques du cisaillement dans la bande fortement cisailée $\dot{\gamma}_h$: le coefficient de corrélation entre ces deux signaux est $C = 0,3$ sur toute la durée de l’expérience. La position de l’interface $\delta(t)$ est également corrélée aux fluctuations du cisaillement dans la bande faiblement cisailée $\dot{\gamma}_l$, avec un coefficient de corrélation de $C = 0,4$.

On retrouve également une corrélation entre les oscillations de la position de l’interface $\delta(t)$ et les vitesses de glissement aux parois : le coefficient de corrélation entre ces deux signaux sur le temps de l’expérience est de 0,3. Notons toutefois que cette corrélation apparaît moins clairement sur la figure 3.59(b), car v_{s1} oscille dans cet intervalle de temps avec une fréquence double de celle des oscillations de l’interface. Selon la relation de continuité des vitesses donnée par

$$\dot{\gamma}_{\text{vrai}}(t) = \frac{\delta(t)}{e}(\dot{\gamma}_h(t) - \dot{\gamma}_l(t)) + \dot{\gamma}_l(t), \quad (3.26)$$

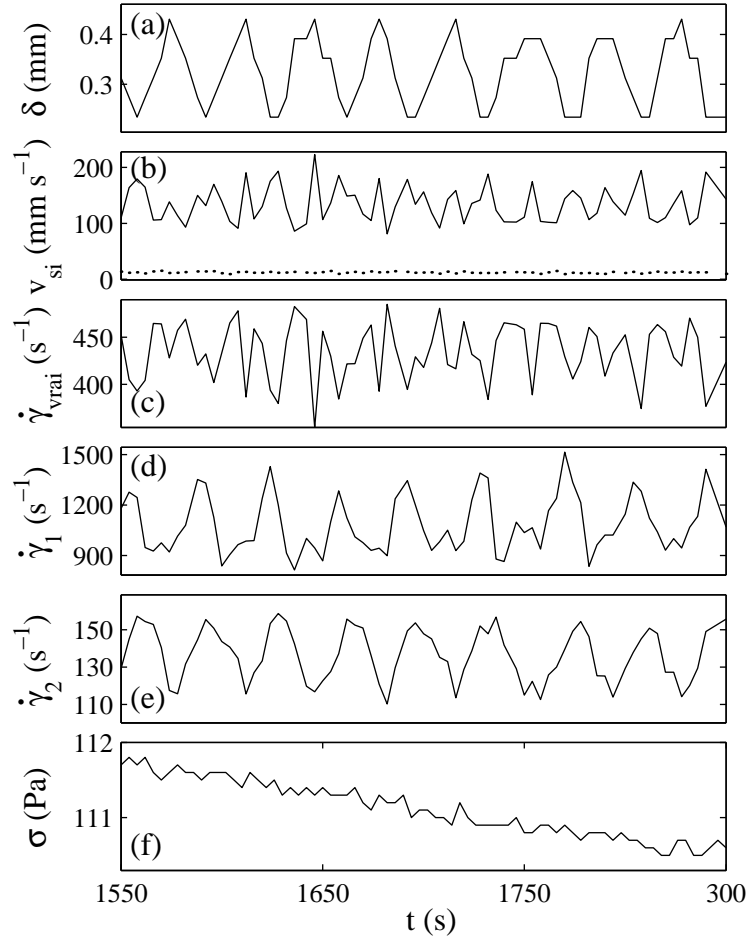


FIG. 3.59 – Fluctuations temporelles de (a) la position de l'interface $\delta(t)$, (b) les vitesses de glissement au rotor et au stator v_{si} (trait plein : $v_{s1}(t)$; pointillés : $v_{s2}(t)$), (c) le cisaillement vrai $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}(t)$ (d) le taux de cisaillement local dans la bande fortement cisailée $\dot{\gamma}_1(t)$, (e) le taux de cisaillement local dans la bande faiblement cisailée $\dot{\gamma}_2(t)$ et (f) la réponse temporelle de la contrainte $\sigma(t)$ après un saut de cisaillement de 0 à 589 s^{-1} à $T = 45^\circ\text{C}$.

l'expression du cisaillement vrai fait intervenir le produit de la position de l'interface $\delta(t)$ et les cisaillements locaux dans les bandes $\dot{\gamma}_h$ et $\dot{\gamma}_l$. Dans cette expérience nous constatons que ces trois signaux oscillent avec une même fréquence et présentent de plus, contrairement au saut à 186 s^{-1} , un spectre fréquentiel resserré (voir la figure 3.54). Ce point sera par ailleurs mis en évidence un peu plus loin. On s'attend donc à observer un doublement de fréquence du cisaillement vrai $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}(t)$.

À nouveau, les fluctuations de la réponse rhéologique de la contrainte ne sont pas corrélées linéairement aux oscillations de l'écoulement : le coefficient de corrélation entre la position de l'interface et les fluctuations de la contrainte est $C = 0,1$ sur le temps de l'expérience.

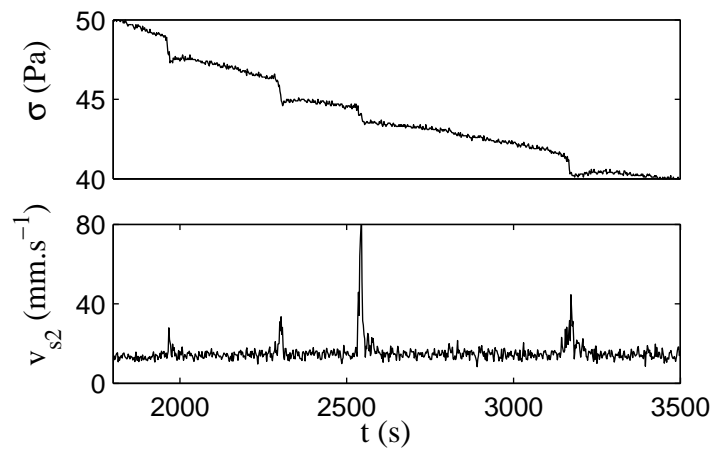


FIG. 3.60 – Corrélation entre l'écoulement local et la rhéologie globale après un saut de cisaillement de 0 à 589 s^{-1} à $T = 45^\circ\text{C}$. (a) Vitesse de glissement au stator $v_{s2}(t)$ et (b) contrainte globale $\sigma(t)$ pour $t = 1800\text{--}3500\text{ s}$.

On observe également plusieurs fois au cours de la relaxation une augmentation intermittente de la vitesse de glissement au voisinage du stator d'amplitude 25 à $65\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (voir la figure 3.58(b) et (c)) qui peut être interprétée comme la nucléation-destruction d'une bande cisillée à $\dot{\gamma}_h \simeq 1000\text{ s}^{-1}$ non résolue par notre montage. Ce processus dure environ 20 s , et apparaît plus fréquemment vers la fin de l'expérience. Ces « décrochements » du fluide à la paroi ont une signature rhéologique : sur la figure 3.60, on observe une diminution brutale d'amplitude de $1,5$ à 2 Pa de la réponse temporelle de la contrainte simultanée à l'augmentation de la vitesse de glissement au stator. Toutefois, cette observation ne suffit pas pour définir un mécanisme de formation de cette bande peu visqueuse au stator.

Enfin, au cours de l'expérience, la fréquence d'oscillation de l'interface entre les bandes semble changer. Afin de mettre en évidence ce phénomène, nous avons étudié l'évolution du contenu fréquentiel des oscillations de l'interface en fonction du temps t . Pour cela, à un temps donné t_0 , on calcule le spectre de puissance $P(\nu, t_0)$ du signal pris sur une fenêtre

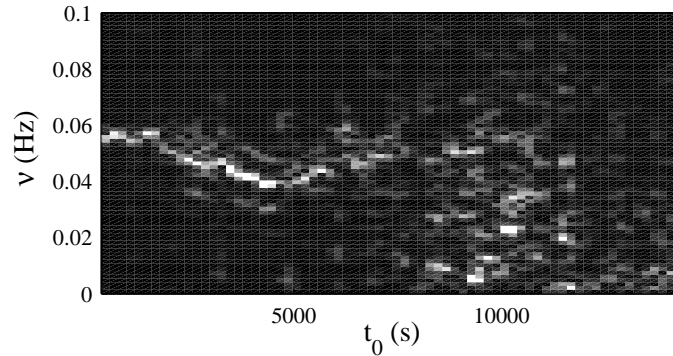


FIG. 3.61 – Diagramme temps-fréquence montrant le spectre de puissance $P(\nu, t_0)$ de la position de l'interface $\delta(t)$ calculé sur des fenêtres temporelles de largeur $\Delta\tau = 742$ s et centrées autour de t_0 . $P(\nu, t_0)$ est normalisée par sa valeur maximale et codée linéairement en niveaux de gris entre 0 et 0.5.

temporelle de largeur $\Delta\tau = 742$ s centrée autour de $t_0 + \frac{\Delta\tau}{2}$. On définit $\delta_{t_0}(\tau) = \delta(t_0 + \frac{\Delta\tau}{2} + \tau)$ pour $\tau \in [0; \Delta\tau]$. Le signal ainsi obtenu est centré en 0 par $\bar{\delta}_{t_0}(\tau) = \delta_{t_0}(\tau) - \langle \delta_{t_0}(\tau) \rangle$ (la dernière moyenne étant effectuée sur $\tau \in [0; \Delta\tau]$). Les transformées de Fourier sont appliquées aux signaux filtrés par une fenêtre de Hanning $H(\tau)$ de largeur $\Delta\tau$. $P(\nu, t_0)$ est calculé par :

$$P(\nu, t_0) = |\mathcal{F}_\nu(H(\tau)\bar{\delta}_{t_0}(\tau))|^2 \quad (3.27)$$

où \mathcal{F}_ν est la transformée de Fourier à la fréquence ν .

L'évolution du contenu fréquentiel des oscillations de l'interface est représenté sur le diagramme temps-fréquence de la figure 3.61. Le spectre de puissance du signal y est représenté en fonction de la fréquence (en ordonnée) et du temps de l'expérience (en abscisse). Les valeurs de $P(\nu, t_0)$ obtenues pour $t_0 = 0-24000$ s sont normalisées par leurs valeurs maximales et codées linéairement en niveaux de gris entre 0 et 0.5.

Les oscillations de l'interface ont une fréquence centrée autour de 0.057 Hz au début de l'expérience, ce qui correspond à une période d'environ 18 s. À partir de $t = 1000$ s, la fréquence des oscillations diminue jusque 0.04 Hz, soit une période de 25 s. Enfin, dès $t = 7700$ s, on assiste à un élargissement du spectre fréquentiel : les fluctuations de la position de l'interface ne sont alors plus des oscillations périodiques et le signal $\delta(t)$ devient extrêmement bruité. Ce régime intervient alors que l'échantillonnage temporel est modifié par l'expérimentateur et passe de 2 à 5 s.

3.5.3 Résumé

Les principaux résultats obtenus dans cette section sont résumés dans le tableau 3.7 :

	Courbe d'écoulement $T = 44^\circ\text{C}$	Sauts de cisaillement $T = 44\text{--}45^\circ\text{C}$	
<i>Rhéologie</i>	$\sigma_p \simeq 84 \text{ Pa}$, $\dot{\gamma}_A = 70$ et $\dot{\gamma}_B = 900 \text{ s}^{-1}$	186 s^{-1} $\tau_s = 15420 \text{ s}$	589 s^{-1} $\tau_e = 7112 \text{ s}$
<i>Bandes de cisaillement ?</i>	oui	oui	oui
<i>Glissement ?</i>	oui, au rotor	oui, au rotor	oui, au rotor
$v_1 > v_0 ?$	oui	non	non
<i>Fluctuations interface ?</i>	périodiques, $T = 20 \text{ à } 50 \text{ s}$	périodiques, $T = 50 \text{ s}$	périodiques, $T = 20 \text{ s}$
<i>Bande au stator ?</i>	non en général	oui aux temps longs	non

TAB. 3.7 – Résumé des expériences menées à $T = 44\text{--}45^\circ\text{C}$.

3.6 Étude du glissement

Dans toutes des expériences présentées dans ce chapitre, lorsque du glissement aux parois est détecté, nous avons montré qu'il existe une corrélation entre les fluctuations des vitesses de glissement aux parois et les oscillations de l'interface. Ajoutons toutefois que des fluctuations de l'interface ont été mises en évidence lors de l'enregistrement de la courbe d'écoulement à $T = 41^\circ\text{C}$ sans qu'aucun glissement ne soit détecté. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe 3.4.1, il est possible que le glissement aux parois soit « masqué » dans ces expériences par un écoulement tridimensionnel.

Ces résultats suggèrent qu'il existe une relation entre la dynamique de l'interface et les fluctuations du glissement aux parois. Dans la suite, afin de mieux comprendre l'influence du glissement sur la dynamique de l'écoulement en volume, nous présentons quelques résultats obtenus lors de l'enregistrement d'une courbe d'écoulement à $T = 44^\circ\text{C}$ dans une cellule de Couette sablée.

Rhéologie globale et vélocimétrie

Le protocole choisi pour l'enregistrement de la courbe d'écoulement est résumé dans le tableau 3.8. Des paliers de cisaillements croissants d'une durée de 1200 s sont appliqués à l'échantillon. L'incrément entre deux paliers successifs est choisi de sorte à avoir un échantillonnage logarithmique des taux de cisaillements $\dot{\gamma}$ appliqués.

La figure 3.62 présente les réponses en contrainte $\sigma(t)$. À nouveau, des fluctuations de la contrainte plus importantes (de l'ordre de 0,5%) sont détectées à l'entrée dans la zone du plateau.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
0,1 à 30	1200	aucun	×
40	1200	400	2-3
50	1200	400	2-3
60	1200	400	2-3
70	1200	400	2-3
80	1200	400	2-3
90	1200	400	2-3
100	1200	400	2-3
120	1200	400	2-3
150	1200	400	2-3
200	1200	400	2-3
300	1200	400	2-3
400	1200	400	2-3
500	1200	400	2-3
600	1200	400	2-3
700	1200	400	2-3
800	1200	400	2-3
900	900	aucun	×

TAB. 3.8 – Procédure d'enregistrement d'une courbe d'écoulement à $T = 44^\circ\text{C}$, dans une cellule sablée.

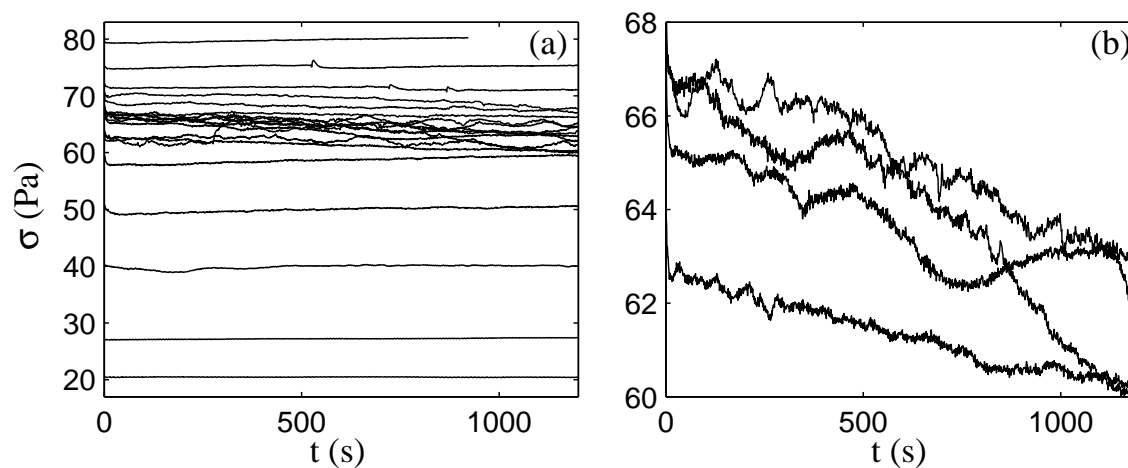


FIG. 3.62 – (a) Réponses temporelles $\sigma(t)$ à $T = 44^\circ\text{C}$ pendant l'enregistrement d'une courbe d'écoulement. (b) Zoom sur les réponses temporelles pour des cisaillements appliqués dans le plateau $\dot{\gamma} = 60, 70, 80 \text{ et } 200 \text{ s}^{-1}$.

On remarque également qu'à l'issue des paliers de cisaillement, l'état stationnaire n'est pas atteint. Une nouvelle fois, cette courbe d'écoulement ne décrit pas des états stationnaires.

La courbe d'écoulement de la figure 3.16 est obtenue en moyennant la réponse en contrainte $\sigma(t)$ sur les 100 dernières secondes de chaque palier. Elle présente un plateau de contrainte pour $50 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 600 \text{ s}^{-1}$. La valeur de la contrainte mesurée sur le plateau avec cette procédure est $\sigma_p = 66 \pm 1 \text{ Pa}$. La branche visqueuse située avant le plateau est bien ajustée par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $n = 0,92$. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_B$, les données sont ajustées par un fluide de Bingham avec $\sigma_0 = 39 \text{ Pa}$ et $\eta = 0,047 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Le comportement rhéologique global enregistré dans la cellule de Couette sablée est donc qualitativement similaire au comportement rhéologique obtenu à la même température dans une cellule lisse. Toutefois, dans la cellule sablée, la contrainte du plateau mesurée est inférieure d'environ 20 Pa et le plateau est décalé vers les plus faibles cisaillements. Cependant la durée des paliers de cisaillements appliqués dans la cellule sablée est supérieure de 300 s, ce qui peut expliquer ce décalage entre les deux courbes d'écoulement. Rappelons que les courbes d'écoulement enregistrées pour différents temps d'attente par palier par Cappelaere *et al.* présentent également une diminution de la contrainte plateau et un décalage du plateau de contrainte vers les plus faibles cisaillements à mesure que le temps d'attente par palier augmente [27] (voir la figure 3.5, page 64). Enfin, il est possible que le chargement de l'échantillon dans la cellule de Couette ait une influence sur les données rhéologiques enregistrées.

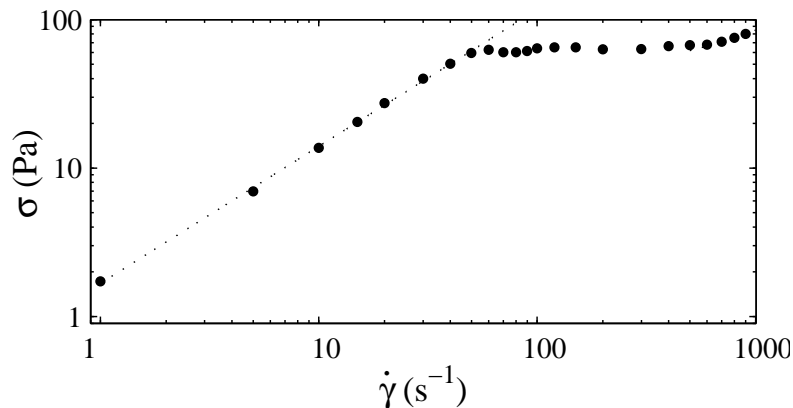


FIG. 3.63 – Courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ obtenue dans une cellule sablée à $T = 44^\circ\text{C}$ à taux de cisaillement imposé (1200 s par point) en moyennant la contrainte de cisaillement sur les 100 dernières secondes de chaque palier. Les traits en pointillés sont les meilleurs ajustements obtenus sur les branches situées avant et après le plateau avec respectivement $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $A = 1,7$ et $n = 0,92$ et $\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}$ avec $\sigma_0 = 39$ et $\eta = 0,046 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Les profils de vitesse sont enregistrés simultanément à la courbe d'écoulement dans la zone du plateau, sur toute la durée des paliers. Nous présentons tout d'abord la moyenne

temporelle des profils de vitesse sur les 100 dernières secondes de chaque palier (figure 3.64). Les profils $\langle v(x) \rangle$ ainsi obtenus décrivent le comportement local de la solution de micelles géantes à l'issue de chaque palier de cisaillement appliqué.

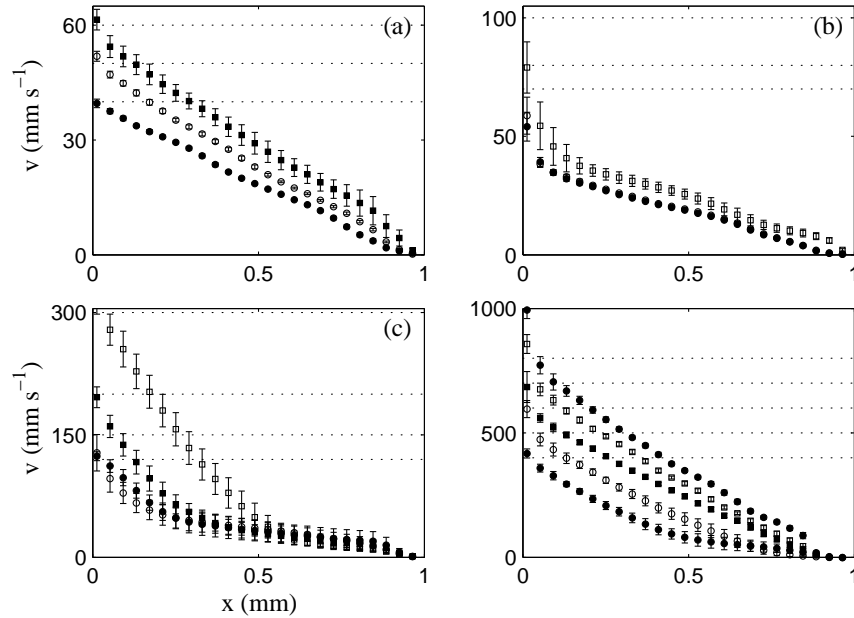


FIG. 3.64 – Moyenne des profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ sur les 100 dernières secondes de chaque palier à (a) $\dot{\gamma} = 40$ (\bullet), 50 (\circ), et 60 s^{-1} (\blacksquare) (b) $\dot{\gamma} = 70$ (\bullet), 80 (\circ) et 100 s^{-1} (\square) (c) $\dot{\gamma} = 120$ (\bullet), 150 (\circ), 200 (\blacksquare) et 300 s^{-1} (\square) (d) $\dot{\gamma} = 400$ (\bullet), 500 (\circ), 600 (\blacksquare), 700 (\square) et 800 s^{-1} (\bullet). Les pointillés indiquent la vitesse du rotor pour les différents cisaillements appliqués.

Le comportement local le long du plateau de contrainte peut être résumé comme suit :

- Pour des cisaillements $\dot{\gamma} < 60 \text{ s}^{-1}$, l'écoulement est homogène. Aucun glissement aux parois n'est détecté.
- À partir de $\dot{\gamma} = 80 \text{ s}^{-1}$, une bande cisillée à $\dot{\gamma}_h = 200 \text{ s}^{-1}$ est nucléée près du rotor. Cette bande ne s'extrapole pas à v_0 en $x = 0$; on en déduit que l'échantillon glisse au voisinage du rotor, avec une proportion de 30 %. Le glissement au rotor est détecté jusque $\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$, avec des proportions variant entre 10 et 30 %. Entre $\dot{\gamma} = 80$ et 150 s^{-1} , la rugosité des parois ne permet donc pas de supprimer le glissement aux parois. Toutefois il ne nous a pas été possible d'augmenter davantage la rugosité de la cellule pour supprimer totalement le glissement car une rugosité trop importante de la surface de plexiglas affecte la qualité du signal ultraonore.
- Pour certains cisaillements appliqués, notamment entre $\dot{\gamma} = 100$ et 300 s^{-1} , on peut déceler sur les profils moyens une bande fortement cisillée près du stator. Cela est dû à la nucléation intermittente d'une bande fortement cisillée près du stator, que nous mettrons en évidence dans la suite, lors de la description du diagrammes spatio-

temporel des cisaillements locaux à $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$. Ce phénomène a déjà été précisément décrit au cours de ce chapitre.

- À mesure que l'on augmente le cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$, la bande fortement cisailée croît jusqu'à remplir l'entrefer. À partir de $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$, la vitesse du fluide enregistrée au voisinage du rotor v_1 est parfois supérieure à la vitesse du rotor, ce qui est visible sur les profils moyens. Ce phénomène a été mis en évidence dans d'autres expériences au cours de ce chapitre.

Nous allons comparer les données enregistrées dans la cellule sablée et ne présentant pas de glissement avec les profils de vitesse obtenus aux mêmes cisaillements et présentant du glissement aux parois. Nous nous focalisons donc sur les données enregistrées à $\dot{\gamma} = 300$ et 400 s^{-1} . Les profils de vitesse enregistrés à ces taux de cisaillement dans la géométrie sablée sont représentatifs de la dynamique observée pour l'ensemble des taux de cisaillement explorés.

La figure 3.65 présente les diagrammes spatio-temporels obtenus à $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$ dans les deux géométries. Dans la géométrie sablée, on constate tout d'abord que la dynamique de l'écoulement est caractérisée par la nucléation intermittente d'une zone très cisailée au stator, comme nous l'avons déjà mentionné lors de la description des profils de vitesse moyens. Une dynamique similaire est observée pour $120 \leq \dot{\gamma} \leq 300 \text{ s}^{-1}$. Dans la cellule lisse, comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 3.5.1, page 115, la dynamique du champ de vitesse à $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$ est essentiellement caractérisée par des oscillations de l'interface entre les bandes. Aucune bande n'est nucléée au stator, ce qui reste valable pour la plupart des cisaillements explorés dans la cellule lisse. Il semble donc que l'absence de glissement aux parois favorise la nucléation d'une bande très cisailée au voisinage du stator. Toutefois ces expériences ne permettent pas de déterminer l'influence du glissement sur les oscillations périodiques de l'interface, puisque la nucléation d'une bande très cisailée au stator est susceptible de perturber les oscillations éventuelles de l'interface dans la cellule sablée.

La figure 3.66 présente les diagrammes spatio-temporels des cisaillements locaux à $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$ dans les deux cellules. À ce taux de cisaillement, dans la cellule sablée, on constate que la nucléation intermittente d'une bande au stator se produit « moins souvent » sur le temps de l'expérience (voir la figure 3.66). Dans la cellule lisse, des oscillations périodiques de l'interface entre les bandes sont observées jusque $t = 450 \text{ s}$. Au delà, l'écoulement devient instable. Les fluctuations de l'interface entre les bandes sont représentées sur la figure 3.67 entre $t = 250$ et $t = 450 \text{ s}$. Dans cet intervalle de temps, la position de l'interface oscille à peu près régulièrement dans la cellule lisse avec une période de l'ordre de 20 s, tandis qu'aucune bande fortement cisailée n'est nucléée au stator dans la cellule rugueuse. La dynamique de l'écoulement dans les deux cellules est différente :

- les fluctuations de l'interface dans la cellule sablée ne sont pas périodiques.

- l'amplitude des fluctuations de l'interface est de l'ordre de 0,1 mm dans la cellule sablée alors qu'elles atteignent 0,25 mm dans la cellule lisse. Ajoutons que pour $\dot{\gamma} > 400 \text{ s}^{-1}$, des dynamiques de l'interface similaires sont mises en évidence dans la cellule sablée : les fluctuations de l'interface sont de faible amplitude et ne sont jamais périodiques dans cette géométrie.

Ces résultats suggèrent que les dynamiques de l'écoulement en volume sont affectées

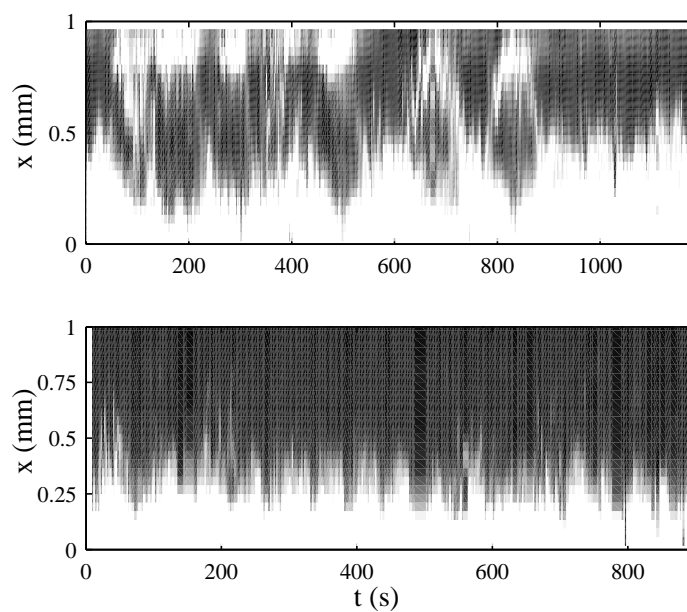


FIG. 3.65 – Comparaison des fluctuations du champ de vitesse pendant l'enregistrement des courbes d'écoulement à $T = 44^\circ\text{C}$ dans des géométries lisse et sablée. (a) Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$ dans une cellule de Couette sablée à $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$. (b) Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$ dans une cellule de Couette lisse à $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$. La même échelle de gris linéaire est utilisée dans les deux cas : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 400 \text{ s}^{-1}$.

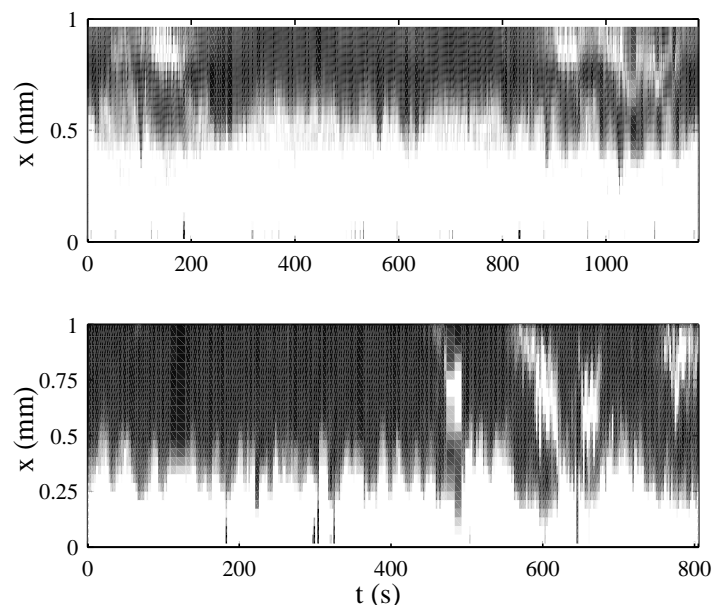


FIG. 3.66 – Comparaison des fluctuations du champ de vitesse pendant l’enregistrement des courbes d’écoulement à $T = 44^\circ\text{C}$ dans des géométries lisse et sablée. (a) Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$ dans une cellule de Couette sablée à $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$. (b) Cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$ dans une cellule de Couette lisse à $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$. La même échelle de gris linéaire est utilisée dans les deux cas : noir et blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 500 \text{ s}^{-1}$.

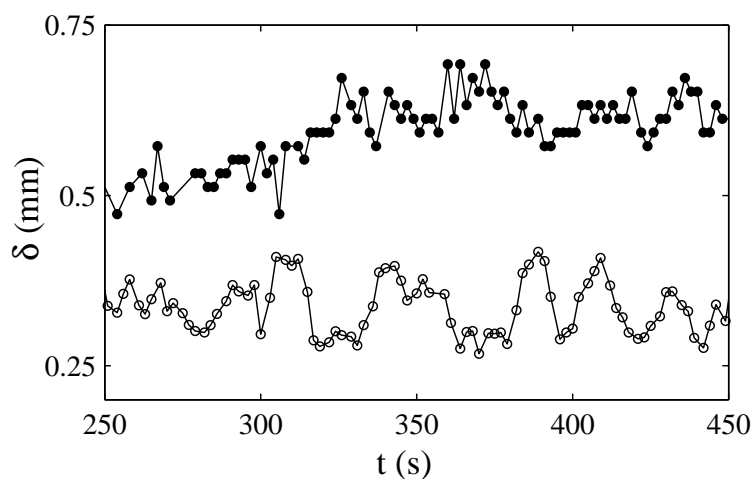


FIG. 3.67 – Fluctuations de la position de l’interface pendant l’enregistrement des courbes d’écoulement à $T = 44^\circ\text{C}$. Le cisaillement appliqué est $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$ et les données sont enregistrées dans des cellules de Couette sablée (●) et lisse (○).

par les conditions aux parois. En effet, en absence de glissement, les oscillations périodiques de l'interface disparaissent et l'amplitude des déplacements de l'interface est réduite.

Plus précisément, on peut penser qu'il existe une relation entre la dynamique du fluide en volume et le glissement aux parois. Une dynamique périodique des vitesses de glissement (de type stick-slip par exemple), entraînant une variation du cisaillement « vrai », pourrait entraîner des fluctuations périodiques de l'interface, suivant :

$$\dot{\gamma}_{\text{vrai}}(t) = \frac{\delta(t)}{e}(\dot{\gamma}_h - \dot{\gamma}_l) + \dot{\gamma}_l. \quad (3.28)$$

Cependant, nous avons vu au cours de cette étude que les cisaillements supportés par les bandes $\dot{\gamma}_h$ et $\dot{\gamma}_l$ ne sont pas constants, mais fluctuent au cours du temps. Il n'existe donc pas de relation de proportionnalité simple entre la position de l'interface $\delta(t)$ et le cisaillement vrai $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}(t)$. Ces expériences montrent que le glissement joue un rôle dans la dynamique de l'écoulement en volume, mais qu'il est difficile de saisir la relation exacte entre le glissement aux parois et l'écoulement en volume.

3.7 Discussion

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence :

- l'existence d'une instabilité de l'écoulement conduisant à la détection d'une bande apparemment non cisailée près du rotor, similaire à celle observée par Fischer *et al.* ;
- des temps caractéristiques de mise à l'équilibre du système extrêmement lents, et la croissance simultanée d'une bande très cisailée au rotor ;
- des fluctuations « rapides » du champ de vitesse, non corrélées à la rhéologie globale, et dans certains cas périodiques.

Dans la suite, nous discutons ces trois points et suggérons des pistes quant à l'origine de ces dynamiques.

3.7.1 Origine de la déstabilisation de l'écoulement mise en évidence à $T = 41^\circ\text{C}$

Quels sont les mécanismes à l'origine de l'instabilité détectée à $T = 41^\circ\text{C}$? Dans la suite, nous passons en revue les instabilités hydrodynamiques classiques susceptibles d'induire un écoulement tridimensionnel dans la cellule.

Instabilité de Taylor Couette

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1, un écoulement de Couette entre deux cylindres concentriques devient instable lorsque l'on augmente la vitesse de rotation du cylindre intérieur : il apparaît alors un écoulement secondaire sous forme de rouleaux toroïdaux. Le nombre de Taylor Ta qui gouverne l'instabilité est donné par :

$$Ta = \frac{\Omega^2 \bar{R} e^3}{\nu^2} = \frac{\dot{\gamma}^2 e^5 \bar{R} \rho^2}{R_1^2 \eta^2}, \quad (3.29)$$

où e est l'intervalle entre les cylindres, $\bar{R} = \frac{R_1 + R_2}{2}$ est leur rayon moyen, Ω la vitesse de rotation angulaire du cylindre intérieur, ρ et ν la densité et la viscosité cinématique du fluide considéré.

Le seuil d'instabilité est atteint lorsque Ta atteint une valeur critique $Ta = Ta_c = 1712$ [49]. Dans nos expériences, le nombre de Taylor le plus élevé est obtenu à $T = 44^\circ\text{C}$ et pour $\dot{\gamma} = 589 \text{ s}^{-1}$. Avec une viscosité de la phase induite par le cisaillement $\eta = 0,05 \text{ Pa.s}$, on obtient $Ta = 6$. On se situe donc très loin en dessous du seuil de l'instabilité de Taylor-Couette. Cette instabilité ne peut donc être prise en compte pour expliquer l'apparition d'un écoulement tridimensionnel.

Instabilité viscoélastique

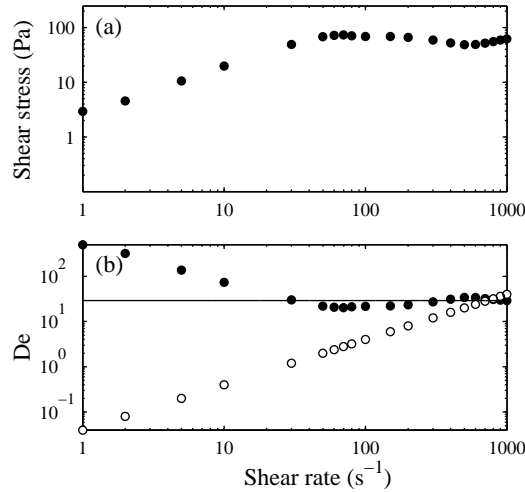


FIG. 3.68 – (a) Courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ enregistrée à $T = 41^\circ\text{C}$ à cisaillement imposé (800 s par points) et en géométrie cône-plan. Les points sont obtenus en moyennant la réponse en contrainte sur les 100 dernières secondes de chaque pas. (b) Évolution du nombre de Deborah calculé selon les relations 3.30 (○) et 3.31 (●) en fonction du cisaillement $\dot{\gamma}$ appliqué. La ligne indique le nombre de Deborah critique De_c donné par l'équation 3.32.

La viscoélasticité de la solution de micelles géantes est susceptible d'induire une instabilité en géométrie de Couette. Des instabilités élastiques peuvent en effet se développer dans ces systèmes bien en dessous des seuils d'instabilité inertielle. C'est le *nombre de Deborah* De qui gouverne ce type d'instabilités : il représente le rapport entre les temps caractéristiques de réarrangement du fluide τ_r et de variation de la contrainte appliquée, et est généralement défini par :

$$De = \tau_r \dot{\gamma}. \quad (3.30)$$

Dans une solution de micelles géantes, le temps caractéristique τ_r est le temps de Maxwell. Dans notre système CTAB/D₂O, τ_r a été estimé à 40 ms dans la phase isotrope (voir le paragraphe 3.2.1, page 63). Notons que cette valeur représentant le temps caractéristique de désenchevêtrement des micelles, il est certainement nettement inférieur dans la phase nématique où les micelles sont alignées.

Le nombre de Deborah représente également la compétition entre les forces élastiques et visqueuses. Une seconde définition, initialement introduite par Larson, Shaqfeh et Muller [60, 109] est donnée par :

$$D_e = N_1/\sigma. \quad (3.31)$$

où N_1 est la première différence des contraintes normales définie dans le chapitre 1.

L'instabilité élastique se développe pour un nombre de Deborah supérieur au nombre de Deborah critique qui dépend de la géométrie de la cellule via la relation :

$$De_c = 5.92 \left(\frac{R_1}{e} \right)^{1/2} [109] \quad (3.32)$$

ce qui conduit à $De_c = 29$ dans notre géométrie. Au delà du nombre de Deborah critique, des écoulements secondaires, c'est à dire non purement orthoradiaux, sont détectés. Les premiers écoulements secondaires mis en évidence juste au dessus du seuil d'instabilité sont des rouleaux stationnaires [60, 109].

Sur la figure 3.68, nous avons représenté les nombres de Deborah calculés selon les deux définitions exposées précédemment. Les mesures sont effectuées pendant l'enregistrement d'une courbe d'écoulement à $T = 41^\circ\text{C}$ en géométrie cône-plan. Dans cette géométrie, le rhéomètre peut mesurer la force normale N_1 à partir de la force dirigée dans le sens de la vorticité qui s'applique sur le cône (voir le chapitre 1). Les valeurs du nombre de Deborah calculées selon la relation « classique » 3.30 sont toujours situées en dessous du seuil d'instabilité élastique De_c (indiqué par une ligne sur la figure) tant que $\dot{\gamma} < 600 \text{ s}^{-1}$. Par contre d'après les valeurs calculées à partir de la contrainte normale mesurée par le rhéomètre N_1 on franchit le seuil d'instabilité élastique pour $\dot{\gamma} < 20 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} > 100 \text{ s}^{-1}$.

Ces résultats démontrent qu'aux cisaillements explorés, une instabilité élastique peut se développer dans notre système. L'apparition de rouleaux élastiques apparaît dès lors comme une explication plausible de la détection d'une zone apparemment non cisillée au voisinage du rotor et s'écoulant avec une vitesse supérieure à la vitesse du rotor, initialement mise en évidence par Fischer *et al.*

3.7.2  volution lente de l'écoulement

Un scénario de nucléation-croissance de la phase induite ?

La croissance d'une bande au rotor simultanément à la relaxation de la contrainte est observée à partir de $T = 41^\circ$ (voir l'évolution de l'écoulement après un saut de cisaillement de 0   289 s^{-1}). Elle est particulièrement mise en évidence dans les expériences en saut de cisaillement appliqués à $T = 44^\circ\text{C}$ et 45°C . Nous nous baserons sur ces résultats pour discuter l'origine des relaxations lentes de la contrainte dans notre système.

Après un temps $t = 6000$ s, la relaxation de la contrainte obtenue à $\dot{\gamma} = 289 \text{ s}^{-1}$ peut être ajustée par une fonction sigmoïdale. La relaxation sigmoïdale de la contrainte peut être attribuée à l'existence d'un domaine de métastabilité caractéristique d'une transition de phase induite par le cisaillement [12, 11]. À plus haut cisaillement (soit ici à 589 s^{-1}), un changement qualitatif de la forme des fonctions de relaxation de sigmoïdal à exponentiel est observé. Ce changement, mis en évidence dans un système CPCI/Hexanol/eau salée par Berret *et al.*, est attribué au passage du régime métastable au régime instable observé dans les transitions de phase du premier ordre conventionnelles [10]. Ce résultat appuie l'idée qu'une transition de phase du premier ordre induite par le cisaillement a lieu dans notre système. Ajoutons de plus que nos expériences de diffraction des rayons X sous cisaillement, dont les résultats sont pratiquement identiques à ceux obtenus sur le même système par diffraction des neutrons [25], montrent que la phase induite par le cisaillement a une structure similaire à la phase nématique thermodynamique du même système. Cette observation suggère que la phase induite est d'ordre nématique.

Des résultats obtenus par Grand *et al.* au début du plateau de contrainte du système CPCI/NaSal ont également mis en évidence des relaxations lentes de la contrainte bien ajustées par des exponentielles étirées mais avec un exposant n compris entre 2 et 3 [47]. Toutefois, parce que ce système semi-dilué est éloigné de la transition isotrope/nématique, les auteurs privilégient un scénario de déplacement de l'interface entre les bandes dans l'entrefer de la cellule plutôt que la nucléation/croissance d'une phase nématique pour interpréter les relaxations lentes de la contrainte.

Dans la référence [92, 93], comme nous l'avons déjà exposé, Radulescu *et al.* décrivent le déplacement de l'interface entre les bandes de cisaillement pendant un transitoire en se basant sur le modèle de Johnson-Segalman. Cette description rend correctement compte du déplacement de l'interface que nous avons observé à $T = 44 - 45^\circ\text{C}$ après les sauts de cisaillement à 186 et 589 s^{-1} pour respectivement $t > 13500$ s et 1700 s (voir les figures 3.51 et 3.56). On peut donc constater qu'une description macroscopique mécanique de l'écoulement permet de retrouver la croissance de l'interface mise en évidence expérimentalement.

Il faut cependant noter qu'immédiatement après le début des transitoires, on observe une augmentation de la contrainte pendant environ 1000 s, incompatible avec les relaxations sigmoïdales et exponentielles associées au scénario de transition du premier ordre induite par le cisaillement. De plus, après le saut de cisaillement de 0 à 186 s^{-1} à $T = 44^\circ\text{C}$, une structuration compliquée de l'écoulement intervient avant que l'on puisse observer la croissance d'une bande fortement cisillée au rotor. Ces résultats dévoilent la complexité du processus de nucléation de la bande peu visqueuse au rotor, déjà suggérée par des expériences de biréfringence pendant un transitoire [64, 63].

Enfin, il faut noter que l'extrême lenteur des relaxations que nous avons pu mettre en évidence expérimentalement est très surprenante. Dans la référence [47], Grand *et al.* mentionnent l'existence de relaxations lentes, mais dont le temps caractéristique n'excède jamais 1000 s. Les transitoires étudiés par biréfringence sous écoulement par Lerouge *et al.* ont des temps caractéristiques qui n'excèdent pas la centaine de secondes [64, 63]. Les solutions micellaires étudiées dans ces références diffèrent cependant de notre système

CTAB/D₂O. On peut alors penser que des paramètres physico-chimiques tels que la maille du réseau enchevêtré ξ , les interactions électrostatiques ou la longueur des micelles peuvent influencer sur la cinétique de formation d'une phase alignée. À notre connaissance le comportement transitoire d'une solution de CTAB dans de l'eau pure ou du D₂O n'a pas été étudié, nous ne pouvons donc confronter nos résultats à des expériences effectuées sur le même système.

Influence de la température ?

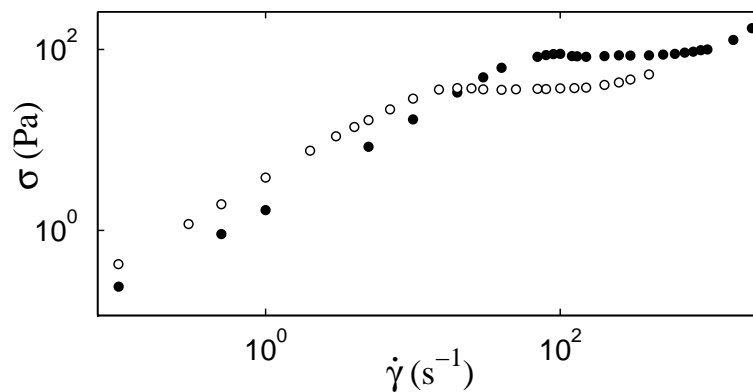


FIG. 3.69 – Courbes d'écoulement enregistrées à $T = 41^\circ\text{C}$ (\circ) et $T = 44^\circ\text{C}$ (\bullet).

L'influence de la température sur la rhéologie non linéaire du système CTAB/D₂O a été étudiée par Cappelaere *et al.* [27]. Les résultats que nous avons obtenu sont compatibles avec les résultats présentés pour différentes températures du système : à mesure que l'on augmente la température, la valeur de la contrainte sur le plateau augmente et le plateau est décalé vers les plus hauts cisaillements (voir la figure 3.69). Ce résultat suggère à lui seul que la proximité à la transition isotrope/nématique a une influence sur la nucléation d'une bande peu visqueuse.

À mesure que l'on s'éloigne de la température de transition isotrope-nématique $T_{I/N}$, le système relaxe de plus en plus lentement vers l'équilibre. Cela est particulièrement bien mis en évidence lors de l'enregistrement des courbes d'écoulement, où, pour une procédure rhéologique pratiquement identique, on atteint à $T = 41^\circ\text{C}$ un état qui semble stationnaire dans la zone du plateau, alors que l'on est clairement loin de l'état stationnaire au voisinage de $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_A$ à $T = 44^\circ\text{C}$: la « bosse » à l'entrée du plateau à cette température est en effet caractéristique d'états métastables qui n'ont pas relaxé vers l'état stationnaire.

Les temps caractéristiques de relaxation de la contrainte dans la zone du plateau paraissent également beaucoup plus longs à $T = 44^\circ\text{C}$. Toutefois nous ne pouvons affirmer que l'état stationnaire était bien atteint à l'issue des expériences en saut de cisaillement menées à $T = 41^\circ\text{C}$ (voir le paragraphe 3.4.2, page 93).

Au vue de ces différentes observations, on peut penser que le mécanisme à l'origine des relaxations lentes de la contrainte mises en évidence expérimentalement est la croissance d'une bande de phase nématique induite par le cisaillement. Les temps caractéristiques très longs de la croissance de cette bande pourraient être une conséquence de l'éloignement du système à la transition isotrope/nématique fixé ici par la température. Toutefois cette explication est très hypothétique : une étude des temps de relaxation de ce système en fonction de la distance à la transition isotrope/nématique manque pour corroborer ou infirmer cette hypothèse.

3.7.3 Origine des fluctuations de l'interface entre les bandes

Les oscillations du champ de vitesse sont indépendantes de la température et n'apparaissent que dans la zone de coexistence d'une phase ordonnée avec une phase isotrope. De plus, nous avons montré que ces oscillations ne sont pas corrélées à la rhéologie globale enregistrée par le rhéomètre. Cette dynamique reflète donc un processus lié à l'apparition de la phase ordonnée. Toutefois les périodes de ces oscillations, de l'ordre de quelques dizaines de secondes, sont supérieures au temps de relaxation de Maxwell des micelles ($\tau_r = 40$ ms). Nous recherchons dans cette partie les mécanismes susceptibles d'engendrer des fluctuations avec un temps caractéristique de quelques dizaines de secondes. Ajoutons que la période des fluctuations est indépendante de la période de rotation du rotor. Ces oscillations ont été mises en évidence pour des cisaillements appliqués $40 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 589 \text{ s}^{-1}$. La période de rotation du rotor pour ces cisaillements n'excède pas 4 s, et est donc toujours inférieure au temps caractéristique des fluctuations de l'interface. Ainsi une origine mécanique des fluctuations, tel qu'un faux-rond ou un hors d'axe, ne peut être à l'origine de la dynamique de l'interface.

Quelques modèles récents

Pour expliquer les fluctuations de l'écoulement en volume mises en évidence expérimentalement, A. Aradian *et al.* et S. Fielding *et al.* ont invoqué l'existence de fluctuations d'une variable du système reflétant la structure locale du fluide, telle que la longueur des micelles [41, 1]. En incorporant des équations sur la dynamique sur la longueur des micelles et/ou sur le temps de Maxwell du système à une loi constitutive non monotone de type Johnson-Segalman, les auteurs ont pu prédire des oscillations et même des états chaotiques du champ de vitesse. Ces modèles phénoménologiques pourraient permettre d'expliquer les dynamiques observées expérimentalement.

Influence de la dynamique du glissement

Dans la section 3.6, page 133, nous avons montré que la dynamique du glissement au rotor semblait jouer un rôle important dans l'apparition des oscillations de l'interface entre les bandes. Ainsi les oscillations de l'interface disparaissent presque totalement dans une cellule sablée. Cette dépendance de la dynamique du fluide avec la rugosité des parois

de la cellule suggère que les oscillations ne proviennent pas des propriétés du matériau en volume mais sont liées aux interactions du fluide avec les parois. De plus, au cours de cette étude, nous avons montré que lorsque du glissement était détecté aux parois, les fluctuations de l'interface étaient la plupart du temps périodiques et corrélées aux oscillations de la vitesse de glissement au rotor (notons toutefois que dans le cas du saut de cisaillement de 0 à 589 s^{-1} , la vitesse de glissement au rotor oscille à une fréquence double des oscillations de l'interface). Une dynamique périodique du glissement aux parois pourrait entraîner les oscillations détectées en volume. On peut dès lors penser à une instabilité aux parois similaire au « spurt effect » ou stick-slip [24, 38]. Parallèlement aux modèles d'Aradian et Fielding, ce type d'instabilité constitue une piste intéressante pour expliquer les dynamiques que nous avons mises en évidence expérimentalement.

Ajoutons que comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe 3.5.1, on ne peut pas simplement relier la dynamique de l'interface aux fluctuations du cisaillement effectif dans la phase de micelles car les cisaillements dans les bandes $\dot{\gamma}_h$ et $\dot{\gamma}_l$ oscillent également au cours du temps. Ces expériences mettent en évidence une relation entre les dynamiques de glissement aux parois et de l'écoulement en volume compliquée, qui ne peut être simplement élucidée en considérant la continuité des vitesses dans l'entrefer.

Origine « spatiale » des fluctuations ?

Possibilité d'un effet stroboscopique Jusqu'à présent nous avons exposé différentes causes pouvant être à l'origine de déplacements de l'interface entre les bandes au cours du temps. Toutefois, on peut également penser que les fluctuations de l'interface sont la conséquence d'une répartition spatiale inhomogène des bandes de cisaillement dans la direction orthoradiale (voir la figure 3.70).

Les fluctuations de l'interface ont été mises en évidence pour des cisaillements $\dot{\gamma} \geq 65 \text{ s}^{-1}$. Pour ces taux de cisaillement, le temps nécessaire à l'enregistrement d'un profil t_{acq} est pour la plupart des expériences du même ordre de grandeur que la période de rotation du rotor T_r . t_{acq} est cependant inférieur à la période de rotation du fluide localisé à l'interface δ que l'on peut estimer à partir des données expérimentales par $T_\delta = 2\pi(R_1 + \delta)/v_\delta$, où v_δ est la vitesse du fluide à l'interface δ (voir le tableau 3.9). Les vitesses enregistrées pendant t_{acq} au voisinage du rotor sont moyennées sur environ une rotation de la couche de fluide dans l'entrefer. Au voisinage de l'interface par contre, le fluide n'accomplit qu'une fraction de rotation autour de l'axe pendant l'intervalle t_{acq} . Dans cette zone, un profil de vitesse ne donne qu'une image de l'écoulement moyennée sur une « portion de fluide » de largeur égale à $2\pi\delta t_{acq}/T_{delta}$ (voir le schéma 3.70). Dans nos expériences, la largeur de cette zone s'étend sur 2 à 13 % de la circonférence de la cellule à la position δ . Au voisinage de l'interface, nos expériences donnent donc une image de l'écoulement en un « point » de la direction orthoradiale. Par conséquent, la position de l'interface observable sur un profil de vitesse est définie pour une localisation précise autour de la cellule. On peut alors penser qu'une modification spatiale de l'épaisseur de la bande très cisillée conduise à une modulation de la position de l'interface.

Le temps de transfert des données vers l'ordinateur nous limite à un enregistrement

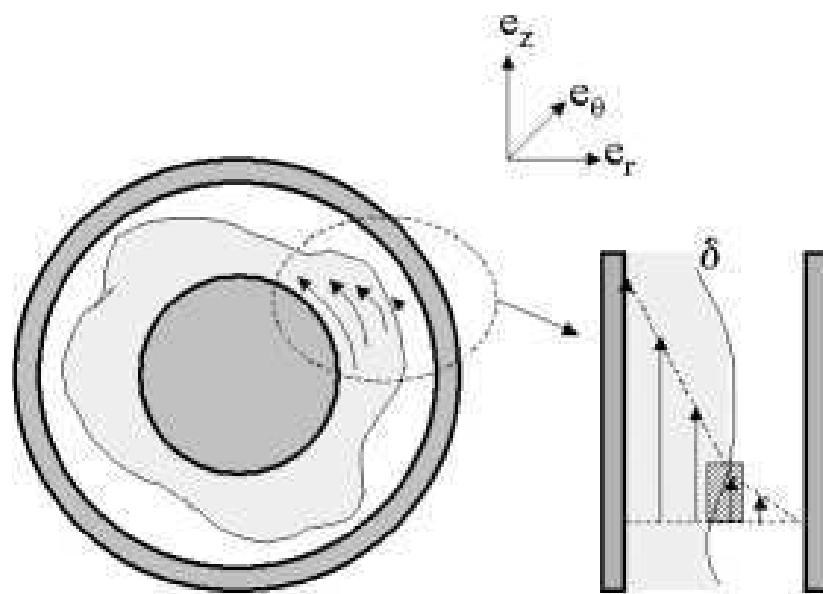


FIG. 3.70 – Représentation schématique d’une répartition inhomogène de l’interface entre les bandes dans la direction orthoradiale : la zone grisée indique la localisation de la zone fluide dans la cellule. Le rectangle hachuré sur le schéma de droite indique la zone de fluide « sondée » pendant l’enregistrement d’un profil de vitesse.

d'un profil de vitesse toutes les $t_e = 2$ à 3 s. Excepté pour les expériences menées à $T = 41^\circ\text{C}$ pendant l'enregistrement d'une courbe d'écoulement, les temps t_e et T_δ sont du même ordre de grandeur (voir le tableau 3.9). Ce léger décalage entre t_e et T_δ permet alors de décrire l'évolution de la position de δ en fonction de θ : en effet, la tranche de fluide considérée pour l'enregistrement d'un profil est peu à peu décalée d'une quantité $\delta\theta$. Cet effet « stroboscopique » permet alors de « suivre » les modulations de la position de l'interface le long de la direction orthoradiale. Un tel effet peut alors conduire aux oscillations périodiques de l'interface mises en évidence expérimentalement.

	$\dot{\gamma}$	t_{acq}	t_e	T_r	T_{delta}	T_{fluctu}
courbe $T = 41^\circ\text{C}$	65 s^{-1}	0,5 s	2 à 3 s	2,2 s	$\approx 22 \text{ s}$	10 à 40 s (apériodique)
	93 s^{-1}	0,5 s	2 à 3 s	1,5 s	$\approx 22 \text{ s}$	5 à 20 s (apériodique)
courbe $T = 44^\circ\text{C}$	300 s^{-1}	0,3 s	2 à 3 s	0,5 s	$\approx 3 \text{ s}$	50 s (périodique)
	$400 \text{ s}^{-1} (t < 400 \text{ s})$	0,3 s	2 à 3 s	0,38 s	$\approx 2,4 \text{ s}$	30 s (périodique)
	500 s^{-1}	0,25 s	2 à 3 s	0,3 s	$\approx 2,3 \text{ s}$	25 s (périodique)
sauts $T = 44-$ 45°C	$186 \text{ s}^{-1} (t = 18000-24000 \text{ s})$	0,3 s	2 à 3 s	0,76 s	$\approx 5 \text{ s}$	50 s (périodique)
	$589 \text{ s}^{-1} (t < 5000 \text{ s})$	0,1 s	2 à 3 s	0,25 s	$\approx 1,5 \text{ s}$	20 s (périodique)

TAB. 3.9 – Quelques temps caractéristiques destinés à évaluer la possibilité d'un effet « stroboscopique » dans nos expériences.

Ajoutons que dans le cadre de l'hypothèse d'un effet « stroboscopique », la période des fluctuations de l'interface peut dépendre de la période d'échantillonnage des profils de vitesse t_e . Or, comme nous l'avons montré lors de l'étude du saut de cisaillement de 0 à 589 s^{-1} à $T = 44^\circ\text{C}$ (paragraphe 3.5.2, page 125), la variation de la période d'échantillonnage des profils de vitesse t_e (qui rappelons-le passe de 2 s à 5 s) correspond à une disparition de la périodicité des fluctuations de l'interface (voir l'évolution temporelle de la fréquence des oscillations de l'interface figure 3.61). Cette dépendance des oscillations de l'interface à la période d'échantillonnage des données est compatible avec une répartition des bandes non homogènes dans la direction orthoradiale. Si nos résultats ne permettent pas de conclure avec certitude à l'existence de fluctuations spatiales de l'interface, ils semblent du moins compatibles avec cette hypothèse.

Quelle origine pour l'inhomogénéité de répartition de l'interface ? La stabilité des écoulements composés de « bandes » de fluides de viscosités différentes en géométrie de Couette a été étudiée à la fois expérimentalement et théoriquement [31, 105]. Les auteurs montrent l'existence d'une instabilité caractérisée par une oscillation de la position de l'interface entre les bandes. Nous pensons qu'une telle instabilité est susceptible de se développer dans notre système. En effet l'écoulement dans notre solution de micelles géantes se divise à l'entrée du plateau en deux bandes de viscosités $\eta_1 = 2$ Pa.s et $\eta_2 = 0,07$ Pa.s.

Enfin, on peut également imaginer qu'une modulation de la position de l'interface entre les bandes puisse apparaître dans la direction de la vortacité.

3.7.4 Conclusion

La technique vélocimétrie ultrasonore nous a permis de mettre en évidence des dynamiques spatio-temporelles complexes de l'écoulement dans le système CTAB/D₂O. Pendant un transitoire, nous avons mis en évidence des relaxations de la contrainte extrêmement lentes, associées à la croissance d'une bande fortement cisailée au rotor.

Nous avons également montré que la bande peu cisailée au rotor détectée par vélocimétrie NMR par Fischer *et al.* pourrait être liée à la présence d'écoulements secondaires dans l'entrefer de la cellule. Ces écoulements secondaires peuvent apparaître lors du développement d'une instabilité élastique dans notre système.

Enfin, des dynamiques rapides de l'interface entre les bandes, parfois périodiques, ont été détectées. La présence de glissement joue un rôle important dans le développement de ces fluctuations. Certains modèles théoriques, qui mettent en jeu la dynamique d'une variable structurale du système, permettent de prédire cette dynamique de l'interface entre les bandes de cisaillement. Toutefois une modulation spatiale de la position de l'interface pourrait également conduire aux fluctuations mises en évidence expérimentalement.

Seule une technique résolue en temps de l'écoulement en deux dimensions peut permettre de visualiser d'éventuelles variations de la position de l'interface dans l'espace. Une telle technique permettrait également de mettre en évidence d'éventuels rouleaux élastiques dans la solution de micelles géantes, et de confirmer que la bande non cisailée au rotor observée par l'équipe néo-zélandaise est la conséquence d'une instabilité dans l'écoulement.

Le développement d'une technique d'imagerie acoustique ultra-rapide fait donc partie des perspectives de ce travail. Une telle technique, qui nécessite l'utilisation d'une barrette de transducteurs, permet d'enregistrer des images de l'écoulement résolues en temps [104]. Nous avons effectué quelques tests prometteurs sur un dispositif d'imagerie 2D au Laboratoire Ondes et Acoustique (Paris) en collaboration avec M. Tanter.

Chapitre 4

Emulsions concentrées

L'objectif de ce chapitre est de décrire le comportement rhéologique local d'une émulsion concentrée. Nous rappelons tout d'abord quelques généralités sur les émulsions et leur comportement sous écoulement avant d'aborder les résultats obtenus sur trois émulsions différentes.

4.1 Quelques généralités sur les émulsions

4.1.1 Stabilité des émulsions

Les émulsions sont des dispersions d'un fluide dans un autre. Ce sont des systèmes métastables, sujets à une évolution lente vers l'état thermodynamiquement stable biphasique. Toutefois l'addition de stabilisants (tensioactifs, polymères ...) qui viennent se placer à l'interface entre les gouttelettes et la phase continue permet d'augmenter la durée de vie de ces systèmes de quelques jours à quelques années : on obtient alors des émulsions « cinétiquement stables ». Notons qu'en fonction de la courbure de l'interface eau/huile, contrôlée par le paramètre d'empilement moléculaire p , l'émulsion formulée sera directe (émulsion huile dans eau, $p < 1$) ou inverse (émulsion eau dans huile, $p > 1$). On peut distinguer deux mécanismes principaux de destruction d'une émulsion :

i) la coalescence, qui consiste en la « fusion » de deux gouttelettes très proches l'une de l'autre, induite par la rupture des films de tensioactifs. La stabilisation d'une émulsion contre la coalescence est obtenue en créant des forces répulsives supplémentaires entre les gouttelettes, par :

-chargement électrostatique l'interface, en utilisant par exemple, des tensioactifs ioniques ;
-répulsion stérique entre les chaînes de polymères ou tensioactifs adsorbés à l'interface des gouttelettes.

ii) le mûrissement d'Oswald, que l'on observe lorsque la phase dispersée est légèrement soluble dans la phase continue. Les grosses gouttes grossissent alors au dépend des plus petites à cause de la différence entre la pression de Laplace dans les gouttelettes $2\Gamma/a$, où a est leur diamètre et Γ la tension de surface des interfaces. Ce mécanisme est très présent

dans les mousses air/eau, où il est qualifié de « vieillissement » (« coarsening »). Dans les émulsions, un choix judicieux des phases continues et dispersées limite le développement du mûrissement d'Ostwald.

4.1.2 D'autres interactions attractives ...

Dans certaines conditions, des forces attractives peuvent apparaître et conduire à une aggrégation *réversible* (*floculation*) des gouttelettes dans une émulsion stabilisée. Deux mécanismes conduisant à la floculation sont fréquemment rencontrés dans les émulsions :

- les interactions de pontage, que l'on rencontre dans le cas où des polymères en faible concentration et en bon solvant sont adsorbés aux interfaces. Le taux de couverture est alors suffisamment faible pour qu'une seule chaîne s'adsorbe sur plusieurs gouttelettes, créant ainsi une interaction de pontage attractive. Les interactions de pontage sont également rencontrées dans le cas où des stabilisants ioniques sont adsorbés sur les gouttelettes en présence de contre-ions divalents, qui vont alors induire un pontage entre les groupes chargés.

- les interactions de déplétion : elles peuvent apparaître dans les émulsions lorsque la concentration en tensioactifs dans la phase continue excède la CMC (Concentration Micellaire Critique, voir le chapitre 1), de sorte que des micelles soient présentes dans la phase continue. Lorsque la distance entre deux gouttelettes devient inférieure au rayon des micelles, assimilées à des objets impénétrables de taille r_m , ces dernières sont exclues stériquement de la zone située entre les gouttelettes. Il apparaît alors un déséquilibre dans la pression osmotique appliquée par les micelles sur les gouttelettes, qui pousse celles-ci l'une contre l'autre.

Dans le cas d'une déplétion par de petits objets sphériques ($a \gg 2r_m$) dilués, la distance d'interaction de la force déplétion est de l'ordre de la taille des objets r_m . Lorsque les gouttelettes sont en contact, le potentiel de déplétion est minimal et vaut $\frac{3kT a/2}{2r_m \phi_m}$ où ϕ_m est la fraction volumique en micelles.

4.1.3 Le cas particulier des émulsions concentrées

Les émulsions, bien que constituées de deux liquides, ont un comportement proche du solide élastique lorsqu'elles sont suffisamment concentrées. On peut discerner, en fonction de la fraction volumique en phase dispersée ϕ , deux origines distinctes à l'élasticité de ces systèmes :

- à partir d'une fraction volumique ϕ_g (typiquement de 0,58 dans le cas d'une émulsion monodisperse [74, 75, 76]), chaque gouttelette se trouve entourée de voisines et ne peut plus explorer qu'un certain volume libre sous l'action du mouvement brownien. L'énergie du système augmente et l'émulsion se trouve alors « piégée » dans un état métastable. Ce système désordonné est alors sujet à une évolution lente caractéristique d'un « système vitreux ». L'origine de l'élasticité est ici, comme dans les suspensions de sphères dures, purement entropique. Elle est liée à la diminution du volume libre accessible aux gouttelettes sous l'effet d'une déformation appliquée au matériau.

- lorsque les gouttelettes entrent en contact, c'est à dire lorsque la fraction volumique en phase dispersée atteint la fraction d'empilement dense aléatoire (ou « random close packing » $\phi_{rcp} \approx 0,64$ pour une émulsion monodisperse), alors l'élasticité de l'émulsion est liée à la déformation des films entre les gouttelettes.

Dans la suite nous appellerons « émulsion concentrée » une émulsion dont la fraction volumique en phase dispersée excède la fraction d'empilement dense aléatoire ϕ_{rcp} . Nous allons détailler l'origine de l'élasticité dans un tel système.

Origine de l'élasticité des émulsions concentrées

Lorsque l'on augmente la fraction volumique du système de sorte que $\phi > \phi_{rcp}$, les gouttelettes viennent en contact et leurs interfaces se déforment. Elles ne sont alors plus sphériques, comme dans le cas des émulsions diluées, mais sont caractérisées par une forme polyédrique plus ou moins marquée. Par conséquent, l'aire de leur surface augmente, ce qui est énergétiquement défavorable. L'énergie nécessaire pour déformer une gouttelette est apportée par une pression osmotique externe Π [89, 90], et augmente avec ϕ . La pression interne des gouttelettes, ou *pression de Laplace*, s'oppose à leur déformation. Elle s'exprime comme $p_L = 2\Gamma/a$ avec Γ la tension interfaciale des films et a le diamètre de la goutte considérée, si bien que la variation de pression due à la déformation d'une gouttelette de δa vaut :

$$\Delta p_L = \frac{2\Gamma}{a} \frac{\delta a}{a}. \quad (4.1)$$

Lorsque la pression osmotique Π égale Δp_L , les gouttelettes compressées les unes contre les autres se déforment, créant des facettes planes au contact avec leurs voisines.

Soumises à une faible déformation, les interfaces entre les gouttelettes peuvent supporter une déformation additionnelle et ainsi stocker de l'énergie. Lorsque l'on arrête d'imposer la déformation, l'énergie stockée est alors récupérée : la réponse de l'émulsion est *élastique*. On est alors dans le régime linéaire : la déformation γ est proportionnelle à la contrainte, σ . La constante de proportionnalité entre ces deux quantités est le module d'élasticité complexe G' .

Mason *et. al.* ont montré que dans le cas d'une émulsion monodisperse, le module d'élasticité complexe est comparable à la pression osmotique Π et suit la relation $G' \sim \Pi \sim \phi(\phi - \phi_{rcp})p_L$ [74, 76] pour $\phi > \phi_{rcp}$. L'échelle du module d'élasticité (comme celle de la pression osmotique) est la pression de Laplace dans les gouttelettes p_L . Les auteurs ont également mis en évidence l'influence du *désordre* dans l'agencement entre gouttelettes sur la valeur du module élastique de l'émulsion [76].

Contrainte seuil et rhéologie linéaire dans les émulsions concentrées

Lorsque l'on applique une déformation suffisamment forte à l'émulsion, les gouttelettes commencent à se réarranger les unes par rapport aux autres. Une partie de l'énergie apportée au système est alors dissipée. Ces réarrangements permettent à l'émulsion de s'écouler : on entre alors dans le régime *non linéaire*. La transition entre les régimes élastiques et plastiques a lieu à une contrainte donnée appelée *contrainte seuil* σ_0 [75].

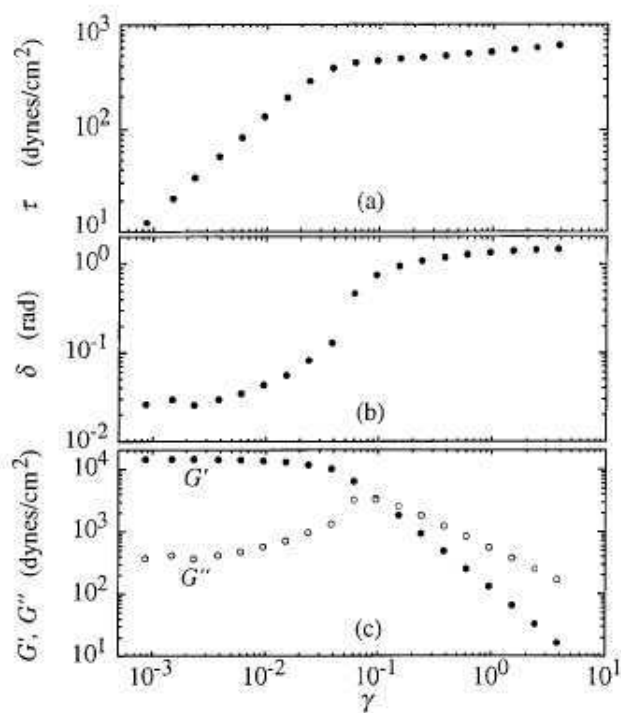


FIG. 4.1 – Rhéologie linéaire d'une émulsion concentrée à $\phi = 0,7$, avec un rayon des gouttelettes de $0,53 \mu\text{m}$. La fréquence appliquée est $\omega = 1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. (a) Amplitude de la contrainte σ , (b) déphasage δ et (c) modules élastique G' (\bullet) et de perte G'' (\circ) en fonction de l'amplitude de la déformation. Figure extraite de la référence [75].

La rhéologie linéaire permet de sonder le caractère viscoélastique d'une émulsion concentrée. L'évolution des modules de perte G'' et de conservation G' en fonction de la contrainte appliquée permet en particulier d'estimer la valeur de la contrainte seuil σ_0 . Les courbes (G', G'') obtenues par Mason *et al.* sont représentées en fonction de la contrainte appliquée σ figure 4.1. Aux faibles déformations, le module de conservation G' est largement supérieur au module de perte G'' , et les valeurs de G' et G'' sont indépendantes de la contrainte appliquée : on est dans le *régime linéaire*.

Lorsque l'on augmente un peu la déformation, G' reste constant tandis que G'' augmente. Dans cette gamme de contraintes, quelques réarrangements locaux entre gouttelettes se produisent, induisant une augmentation de la dissipation visqueuse dans le système. Ces réarrangements concernent typiquement quelques gouttelettes voisines qui échangent leurs positions respectives. Toutefois la réponse de l'émulsion reste essentiellement élastique : ces réarrangements se produisent en petits nombres et dans des zones très localisées, et ne suffisent pas à induire l'écoulement de l'émulsion. La proportion de gouttelettes impliquées dans ces réarrangements a été estimée par Hébraud *et al.* par diffusion dynamique multiple de la lumière (DWS) [51] : elle est de l'ordre 0 à 4 %. Enfin aux plus fortes déformations, les modules de conservation G' et de perte G'' chutent et G'' devient supérieur à G' . Dans ce régime, les zones où se produisent des réarrangements de gouttelettes sont suffisamment nombreuses pour percoler et induire un écoulement macroscopique de l'émulsion. Une proportion de 4 % de gouttelettes soumises à des réarrangements suffit à induire un écoulement [51], ce qui met en évidence le rôle du désordre de l'émulsion. Notons que dans cette gamme de déformation, les modules de conservation et de perte ne sont plus sinusoïdaux, mais s'applatissent au niveau des pics d'amplitude : G' et G'' ne sont plus strictement définis.

Un critère naturel pour estimer la valeur de la contrainte seuil est de considérer que l'émulsion s'écoule lorsque la relation entre les amplitudes de la contrainte σ et de la déformation γ ne sont plus proportionnelles. Ce critère initialement introduit par Mason *et al.* situe la contrainte seuil à la rupture de pente sur la courbe contrainte déformation : les coordonnées du point correspondant à la rupture de pente sont $(\dot{\gamma}_0, \sigma_0)$, où $\dot{\gamma}_0$ est la déformation critique de l'émulsion et σ_0 sa contrainte seuil.

Temps caractéristiques de relaxation et dispersion dans les émulsions concentrées

La figure 4.2 présente la réponse en fréquence d'une émulsion enregistrée dans le régime linéaire pour différentes fractions volumiques en phase dispersée ϕ . Pour $\phi > \phi_{rcp}$, le module élastique G' est essentiellement indépendant de la fréquence ω , et est très supérieur au module de perte G'' , reflétant le caractère élastique de l'émulsion. La valeur du module de perte G'' est non nulle et augmente aux plus basses fréquences, indiquant la présence d'une dissipation visqueuse dans l'émulsion de temps caractéristique très long, généralement attribuée à des réarrangements de gouttelettes liées au caractère vitreux de l'émulsion concentrée.

D'autres mécanismes de dissipation dans une émulsion concentrée sont reportés dans la

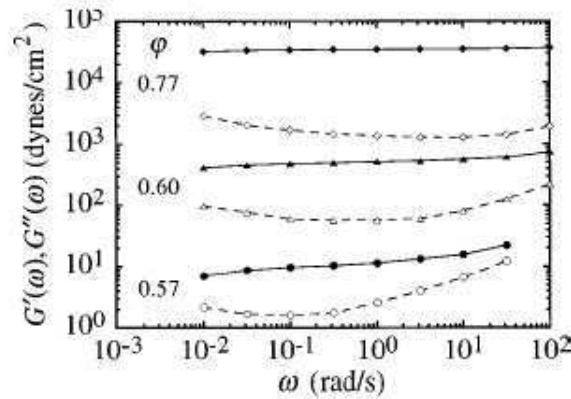


FIG. 4.2 – Rhéologie linéaire d’une émulsion concentrée à $\phi = 0,7$, avec un rayon des gouttelettes de $0,53 \mu\text{m}$. La fréquence appliquée est $\omega = 1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. (a) Amplitude de la contrainte σ , (b) déphasage δ et (c) modules élastique G' (\bullet) et de perte G'' (\circ) en fonction de l’amplitude de la déformation. Figure extraite de la référence [75].

littérature, qui se produisent toutefois sur des temps supérieurs aux temps caractéristiques lents discutés précédemment.

D’après Buzza *et al.* [23], deux contributions permettent d’expliquer la dissipation observée dans le régime linéaire : l’écoulement capillaire de la phase continue dans les films entre les gouttelettes et la dilatation des monocouches de tensioactifs aux interfaces, cette dernière contribution étant prépondérante. Une autre interprétation est donnée par les auteurs de la référence [65], basée sur la présence de « plans de fracture » répartis aléatoirement dans l’échantillon le long desquels les gouttelettes glissent les unes par rapport aux autres au lieu de se déformer, et ne contribuent donc pas au module complexe. Notons que des mesures expérimentales à très haute fréquence ont pu confirmer ce modèle [51, 65].

4.1.4 Courbe d’écoulement dans les émulsions concentrées

Une mise en écoulement progressive ?

La figure 4.3, tirée de la référence [75], présente quelques courbes d’écoulement enregistrées dans une émulsion pour différentes fractions volumiques ϕ . Pour $\phi > 0,58$, la courbe d’écoulement tend aux faibles cisaillements $\dot{\gamma}$ vers la contrainte seuil σ_0 . Dans cette gamme de faibles cisaillements, la contrainte varie très peu, délimitant une sorte de « plateau de contrainte » [75].

Ajoutons que la contrainte seuil observée dans la gamme de fractions volumiques $0,58 \leq \phi \leq 0,64$ est liée au caractère vitreux de l’émulsion, et non à la compression des gouttelettes.

Au delà de la contrainte seuil σ_0 , la viscosité des émulsions concentrées décroît avec la contrainte appliquée σ . Ce comportement non-newtonien rhéofluidifiant est lié à laestruc-

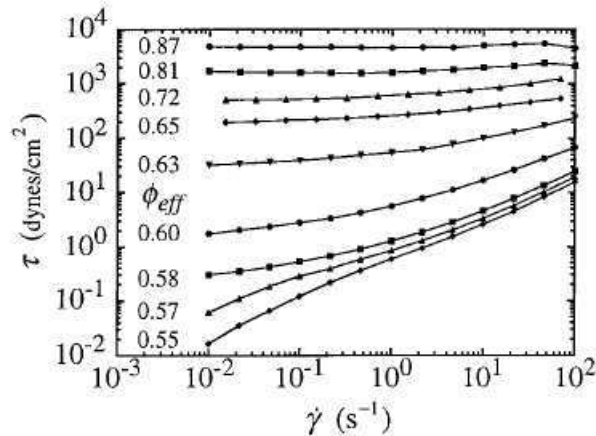


FIG. 4.3 – Courbes d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ enregistrées dans des émulsions concentrées pour un rayon des gouttelettes de $0,25 \mu\text{m}$ et une fraction volumique en phase dispersée ϕ variant entre 0,55 et 0,88.

turation du fluide sous cisaillement, sous l'effet des réorganisations locales des gouttelettes.

Une équation rhéologique couramment appliquée pour décrire le comportement rhéologique d'un système rhéofluidifiant à seuil est la loi de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n$ [5]. Cette équation décrit une progression continue entre un état « qui ne coule pas » et un état « fluide », c'est à dire que le taux de cisaillement supporté par l'émulsion augmente progressivement de 0 à $\sigma = \sigma_0$ à une valeur finie fonction de l'écart entre la contrainte appliquée et la contrainte seuil $\sigma - \sigma_0$. Les courbes d'écoulement de la figure 4.3 décrivent bien cette progression continue [75].

Une transition pâte-fluide ?

L'équipe de Coussot *et al.* a mis en évidence l'existence d'une discontinuité des caractéristiques rhéologiques de plusieurs matériaux concentrés, incluant des émulsions, au voisinage d'une contrainte critique σ_c [34, 32]. Selon les auteurs, une *bifurcation de viscosité* est observée dans ces systèmes : selon que la contrainte appliquée est située au delà ou en dessous de la contrainte seuil, soit l'échantillon arrête de s'écouler, soit il se « fluidifie » et coule avec un taux de cisaillement fini $\dot{\gamma}_c$. La viscosité du matériau, mesurée à l'état stationnaire, passe d'une valeur infinie à une valeur finie lorsque $\sigma = \sigma_c$, ce qui justifie l'emploi de l'expression *bifurcation de viscosité* par les auteurs. Cette image s'oppose donc à la mise en écoulement progressive décrite par le modèle d'Herschel-Bulkley (figure 4.4(a)). Les auteurs mentionnent également l'existence d'une boucle d'hystérèse lorsque des rampes de contraintes croissantes puis décroissantes sont successivement appliquées à un même échantillon [34].

Ces résultats expérimentaux suggèrent que la courbe d'écoulement d'une émulsion concentrée pourrait être constituée de deux branches : une branche à cisaillement nulle

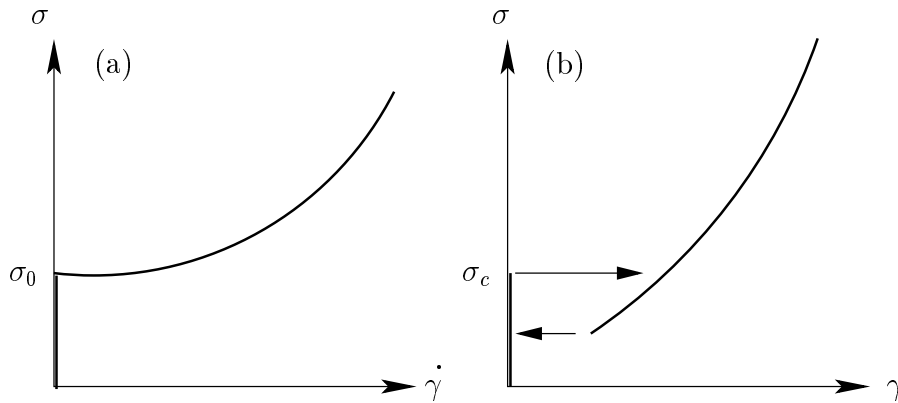


FIG. 4.4 – Représentation schématique des différentes lois rhéologiques décrivant le comportement des émulsions concentrées. (a) Loi de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}^n$ et (b) transition pâte-fluide discontinue entre un état non cisailé et une branche fluide.

pour $\sigma \leq \sigma_c$ et une branche « fluide » décrivant le comportement rhéologique du système pour $\sigma > \sigma_c$ (voir la figure 4.4(b)). D'après cette description, l'écoulement est instable dans la gamme des cisaillements $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$, et se sépare alors en deux bandes correspondant aux branches stables de la courbe d'écoulement. L'écoulement est alors inhomogène et est constitué d'une bande fluide s'écoulant à $\dot{\gamma}_c$ et d'une zone non cisailée. Dans les émulsions concentrées, de tels écoulements inhomogènes ont été mis en évidence par vélocimétrie NMR dans la référence [33] (voir la figure , page 158).

L'origine d'un tel comportement rhéologique repose sur un changement structural profond du système considéré à $\sigma = \sigma_c$, et suggère l'existence d'une transition induite par le cisaillement entre un état « pâteux » et un état « fluide ».

4.1.5 Une complication supplémentaire : le glissement aux parois

Le glissement aux parois peut considérablement compliquer l'analyse des données rhéologiques au voisinage de la contrainte seuil. En particulier, une émulsion concentrée « préfère » dans certains cas glisser aux parois plutôt que s'écouler, ce qui peut amener une erreur conséquente sur les données rhéologiques globales : le rhéomètre enregistre alors un cisaillement non nul alors que l'émulsion n'est pas cisailée au volume [88, 98, 15].

Dans les émulsions concentrées, le phénomène de glissement apparent est souvent associé à une déplétion des gouttelettes aux parois [88, 4, 45, 15, 98]. Une fine couche de viscosité inférieure à celle de l'échantillon en volume est alors formée près des parois. Le cisaillement supporté par ce *film de lubrification* de faible viscosité est supérieur au cisaillement supporté par l'échantillon en volume. L'épaisseur du film de lubrification dans une émulsion concentrée est faible et par conséquent, à l'échelle macroscopique, la vitesse du fluide près des parois semble différer de la vitesse des parois : on parle de *glissement apparent*. Toutefois, et contrairement au cas du glissement solide, pour lequel il y a « décrochement » de

l'échantillon près de la paroi, la continuité des vitesses au voisinage de la paroi est respectée. La contrainte reste continue dans l'entrefer de la cellule et la condition $\nabla \cdot \overline{\sigma} = 0$ reste vraie.

Princen a montré que du glissement apparent n'était détecté dans une émulsion concentrée qu'à partir d'une contrainte critique. Au delà de ce « seuil de glissement », le rapport de l'épaisseur d'un film de lubrification sur sa viscosité augmente avec la contrainte appliquée. Par conséquent, ce rapport ne peut être identique au rotor et au stator dans une cellule de Couette étant donné la différence de contrainte aux deux parois. Il convient donc toujours de considérer le glissement en fonction de la contrainte locale à la paroi considérée.

Plus récemment, au cours de mon stage de DEA, nous avons mis en évidence une augmentation des vitesses de glissement aux parois avec le carré de la contrainte dans une émulsion concentrée à l'aide d'une technique de DLS en mode hétérodyne (ce qui correspond à une augmentation linéaire de l'épaisseur des films de lubrification rapportée à leur viscosité).

Très récemment, dans les références [78, 77], Meeker *et al.* présentent des résultats expérimentaux dans différents systèmes concentrés (émulsion concentrée, microgel) très similaires à ceux que nous avons obtenus [98]. Ils montrent que le glissement dans les systèmes concentrés est régi par un comportement universel qui dépend du module d'élasticité du système en volume, de la viscosité du solvant (ou phase continue) et de la taille des particules.

Les auteurs développent un modèle pour le glissement aux parois dans les systèmes concentrés, qui prédit l'évolution des vitesses de glissement avec le carré de la contrainte mise en évidence expérimentalement. Ce modèle est basé sur la compétition entre une interaction élastohydrodynamique et la pression osmotique. La pression osmotique compresse les gouttelettes qui développent alors une facette plane à la paroi, séparée de la surface du mur par un film de lubrification. Le déplacement du solvant dans ce film, en déformant de manière asymétrique la gouttelette au niveau de la zone aplatie, va créer une force qui va tendre à pousser la gouttelette loin de la paroi. L'équilibre entre cette force élastohydrodynamique et la pression osmotique détermine l'épaisseur du film de lubrification.

4.1.6 Objectifs de ce chapitre

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement local dans des émulsions concentrées à l'aide de deux techniques résolues spatialement : la diffusion dynamique de la lumière en mode hétérodyne et la vélocimétrie ultrasonore. Nous nous intéressons en particulier au comportement de l'émulsion au voisinage du seuil d'écoulement, et testons la validité des lois rhéologiques existantes : en particulier, nous recherchons d'éventuels écoulements inhomogènes. La technique de vélocimétrie ultrasonore nous permet de plus de sonder la dynamique de l'écoulement.

La présence du glissement apparent aux parois apporte une complexité supplémentaire à l'analyse du comportement rhéologique dans les émulsions concentrées. Notre étude locale de l'écoulement permet de déduire le glissement des données enregistrées et d'accéder au comportement rhéologique « vrai » de l'échantillon en volume.

En outre, cette étude nous permet de quantifier et donc d'analyser plus précisément l'évolution du glissement aux parois le long de la courbe d'écoulement.

Trois émulsions de formulations différentes ont été étudiées. De nombreuses contraintes, liées aux techniques expérimentales utilisées, ont pesé sur la formulation de ces émulsions. Grâce à ces expériences menées sur des systèmes différents, nous montrons que le comportement rhéologique d'une émulsion concentrée dépend fortement de sa formulation. Nous identifions l'influence de quelques caractéristiques microscopiques d'une émulsion concentrée sur son comportement rhéologique.

4.2 Le cas d'une émulsion étudiée par DLS en mode hétérodyne (émulsion A)

Dans cette partie, nous étudions le comportement local d'une émulsion concentrée à l'aide de la technique de DLS en mode hétérodyne décrite dans le chapitre 2 [103, 97]. L'utilisation de cette technique nécessite que l'on se place dans un régime de diffusion simple. La formulation d'une émulsion concentrée adéquate est détaillée dans le premier paragraphe de cette partie. Dans la suite, le comportement local de l'émulsion est tout d'abord décrit au delà du seuil d'écoulement à cisaillement imposé. En particulier, la présence de glissement aux parois est mise en évidence. Nous nous intéressons ensuite plus particulièrement au comportement de l'émulsion au voisinage de la contrainte seuil. Pour cela, les expériences à cisaillement imposé sont complétées par des expériences à contrainte imposée. L'ensemble de ces données nous permettent d'accéder à la courbe d'écoulement locale de cette émulsion concentrée. Nous montrons alors que le comportement rhéologique local de l'émulsion est bien décrit par un modèle de type Herschel-Bulkley.

4.2.1 Système étudié et procédure expérimentale

Formulation de l'émulsion concentrée

L'émulsion est composée de gouttelettes d'huile silicone ($\eta = 135$ Pa.s, $d = 1,02$, Rhodia) dans un mélange d'eau et de glycérol à 50 % en masse. Le tensioactif utilisé pour stabiliser les gouttelettes d'huile est du TTAB (Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide, Aldrich) dilué à 5,5% en masse dans la phase continue. Notons que l'ajout de glycérol est destiné à adapter les indices optiques de la phase continue et de la phase dispersée de manière à se placer dans un régime de diffusion simple. L'indice optique n d'un mélange de deux constituants d'indices optiques différents n_1 et n_2 est donné par la relation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}\phi_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}(1 - \phi_1) \quad (4.2)$$

où ϕ_1 est la fraction volumique en mélange d'indice n_1 . Les indices optiques de l'huile silicone, du glycérol et de l'eau sont respectivement $n = 1,44$, $1,47$ et $1,33$. Les densités de l'eau et du glycérol sont respectivement $d = 1$ et $1,25$ mais on choisit d'identifier les

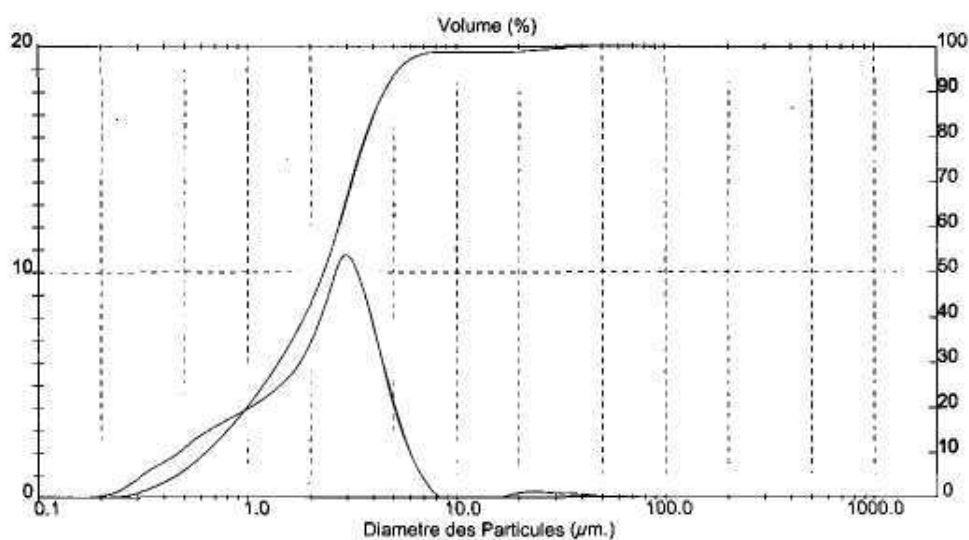


FIG. 4.5 – Distribution de tailles dans l'émulsion huile silicone/eau/TTAB formulée pour la DLS en mode hétérodyne.

fractions volumiques et massiques de ces constituants pour obtenir une approximation de l'indice optique d'un mélange d'eau et de glycérol à 50 % en masse. On estime ainsi l'indice optique à environ 1,4, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'indice optique de l'huile silicone. Cela suffit pour garantir un régime de diffusion simple dans l'émulsion concentrée : l'échantillon ainsi obtenu est quasiment transparent.

La procédure utilisée pour réaliser l'émulsion est la suivante :

- un prémélange composé de 85 % en masse d'huile silicone est réalisé à la spatule. Le tensioactif TTAB est dissous dans la phase aqueuse eau/glycérol à 15 % en masse. Comme l'huile est très visqueuse, on réalise une émulsion inverse de gouttelettes d'eau dans l'huile par ajout progressif de la phase aqueuse à l'huile silicone.
- l'émulsion polydisperse inverse ainsi obtenue est passée à l'émulsificateur Couette [73]. L'entrefer de la cellule est de 100 μm , et la vitesse du rotor est de 6000 tr min^{-1} . L'émulsion mère obtenue en sortie de l'émulsificateur est constituée de gouttelettes d'huile de diamètre centré autour $a \simeq 3\mu\text{m}$. La distribution de tailles des gouttelettes en volume, déterminée à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer, est représentée sur la figure 4.5.
- l'émulsion mère est ensuite diluée avec un mélange eau/glycérol à 50 % en masse jusqu'à une fraction massique de 75% en huile (ce qui correspond à une fraction volumique en huile de 75 %). La concentration en tensioactif dans la phase continue est alors ramenée à 5,5 %.

Notons finalement qu'à cette concentration en TTAB, des forces de déplétion attractives, liées à la présence de micelles de tensioactif dans la phase continue, apparaissent. Sous l'action de ces forces, les gouttelettes ont tendance à se « coller » les unes aux autres pour former des floes. Dans le cas d'une émulsion concentrée, il n'est évidemment pas possible

de visualiser les floes puisque les gouttelettes sont comprimées les unes contre les autres. Toutefois, la présence de forces attractives peut avoir une influence sur les réorganisations locales des gouttelettes qui ont lieu lorsque l'émulsion s'écoule.

Fraction volumique « vraie » de l'émulsion À cause des forces de répulsion électrostatique induites par la présence de TTAB aux interfaces, chaque gouttelette est entourée d'une fine couche d'eau d'épaisseur h inaccessible aux autres gouttelettes dans l'émulsion. Par conséquent, les gouttelettes se déforment *avant* de venir au contact les unes des autres. Pour définir la *fraction volumique effective* de l'empilement ϕ_{eff} , il est donc nécessaire de prendre en compte la fraction volumique en huile ainsi que le volume de ce film d'eau toujours présent entre deux gouttelettes [75, 76]. En considérant le rayon effectif des gouttelettes $a/2 + h$, on définit alors la fraction volumique effective ϕ_{eff} comme :

$$\phi_{eff} \approx \phi(1 + 3h/a). \quad (4.3)$$

L'épaisseur h est de l'ordre de grandeur de la longueur de Debye $1/\kappa$ où κ est donné par :

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i n_{0i} z_i^2}{\epsilon k T}}, \quad (4.4)$$

où e est la charge portée par un électron, ϵ la constante diélectrique absolue du milieu, n_{0i} le nombre de charges i par unité de volume de l'espèce i en solution et z_i la valence de l'espèce i [58]. Pour une solution de TTAB à 5,5 % en masse, soit environ 180 mM, et à 20°C, on trouve $1/\kappa \simeq 0,73$ nm. On en déduit la fraction volumique effective de notre émulsion ne diffère presque pas de la fraction volumique en huile $\phi_{eff} \simeq 0,75$.

Étude préliminaire en rhéologie linéaire

On réalise une expérience de rhéologie linéaire en géométrie cône-plan (cône de rayon $R = 20$ mm et d'angle $\alpha = 2^\circ$) afin de déterminer la contrainte seuil de l'émulsion concentrée. Les surfaces de la cellule sont striées afin d'éviter tout glissement aux parois de l'échantillon. Les modules de conservation G' et de perte G'' sont représentées en fonction de la contrainte appliquée σ sur la figure 4.6. Le régime linéaire, pour lequel les modules visco-élastiques sont indépendants de la fréquence, s'étend jusque $\sigma = 4$ Pa ce qui correspond à une déformation de 0,5 %. Dans cette gamme de contraintes, la valeur du module élastique $G' \simeq 1000$ Pa est 5 fois supérieure à la valeur du module visqueux $G'' \simeq 200$ Pa : l'émulsion se comporte comme un solide. Au delà de $\sigma = 4$ Pa, on peut identifier deux régimes d'évolution du module élastique :

- de $\sigma = 4$ à 70 Pa, le module élastique décroît et passe en dessous du module de perte pour $\sigma = 15$ Pa (ce qui correspond à une déformation de l'ordre de 1 %), ce qui indique que des réorganisations irréversibles ont lieu dans l'échantillon. À cette valeur on observe que le module visqueux atteint un maximum de 300 Pa. Au delà de ce pic, G'' amorce une décroissance lente ;

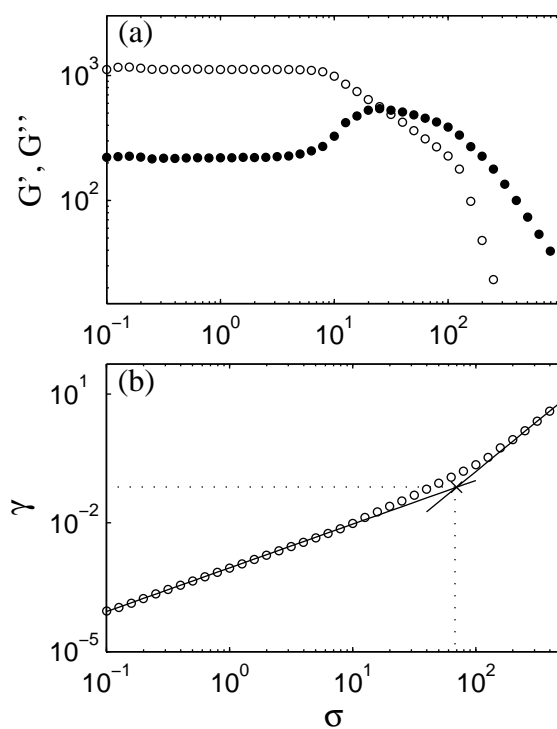


FIG. 4.6 – Rhéologie linéaire en balayage de contrainte enregistrée dans l'émulsion concentrée silicone/eau+glycérol stabilisée par 5,5 % TTAB. La fréquence appliquée est de 1 Hz. (a) Modules de recouvrement G' (\circ) et de perte G'' (\bullet) en fonction de la contrainte. (b) Déformation enregistrée en fonction de la contrainte. Les contraintes et déformation seuil $\sigma_0 = 70$ Pa et $\gamma_0 = 7$ % sont définies comme les coordonnées à la rupture de pente.

- à $\sigma = 70$ Pa ($\gamma = 10$ %), l'évolution de G' est caractérisée par une rupture de pente : le module élastique « chute » rapidement aux plus hautes contraintes. La diminution de G'' est également accrue dans cette zone mais reste moins rapide, de sorte que le module visqueux est de plus en plus supérieur au module élastique : l'émulsion concentrée s'écoule.

Ces données suggèrent que la mise en écoulement de l'émulsion concentrée s'effectue en deux étapes. Cela pourrait être relié aux forces de déplétion attractives entre les gouttelettes : les réorganisations topologiques dans l'émulsion nécessitent en effet la destruction préalable des « liens » attractifs entre gouttelettes voisines. Ceci rejoint les conclusions présentées par W.C.K. Poon lors de la conférence ACS 2005 [87]. On peut interpréter l'évolution des modules visqueux entre $\sigma = 4$ et 70 Pa (soit entre $\gamma = 0,01$ et 10 %) comme la signature de cette rupture des liaisons attractives dans l'émulsion. Les réorganisations irréversibles entre les gouttelettes qui conduisent à l'écoulement macroscopique de l'échantillon apparaissent plus tard, à $\sigma \sim 70$ Pa et $\gamma \sim 10$ %. Ces valeurs indiquent grossièrement le seuil d'écoulement dans l'émulsion.

Le seuil d'écoulement peut être estimé à l'aide de la représentation initialement introduite par Mason *et al.* qui consiste à étudier la relation entre contrainte et déformation dans l'échantillon. La déformation mesurée est tracée sur la figure 4.6(b) en fonction de la contrainte. En dessous de la contrainte seuil, la contrainte est proportionnelle à la déformation, ce qui n'est plus le cas au delà de la contrainte seuil. Ce changement de régime apparaît sur la courbe contrainte déformation sous forme d'une rupture de pente au point défini par $\sigma_0 = 70 \pm 10$ Pa et $\gamma_0 = 7 \pm 2$ %. Notons que la rupture de pente observée ici n'est pas abrupte, ce qui est compatible avec un scénario de mise en écoulement progressif, nécessitant deux étapes.

4.2.2 Comportement rhéologique local de l'émulsion concentrée

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
0,05	3550	2	~ 540
0,1	3200	3	~ 540
0,2	2950	3	~ 540
0,3	1800	2	~ 540
0,4	1780	2	~ 540
0,5	3600	2	~ 540
1	2970	2	~ 540
2	930	1	~ 540
5	910	1	~ 540
10	1360	2	~ 540

TAB. 4.1 – Procédure expérimentale à cisaillement imposé appliquée à l'émulsion étudiée par DLS en mode hétérodyne.

Les données présentées dans la suite sont enregistrées en suivant une procédure rhéologique à cisaillement imposé en géométrie de Couette lisse (le rayon du cylindre intérieur est $R_1 = 24$ mm et l'entrefer de la cellule est $e = 2$ mm). L'acquisition des profils de vitesse est simultanée à l'enregistrement d'une courbe rhéologique globale par le rhéomètre : un profil de vitesse est enregistré en environ 9 minutes. La procédure est résumée dans le tableau 4.1.

Rhéologie non linéaire

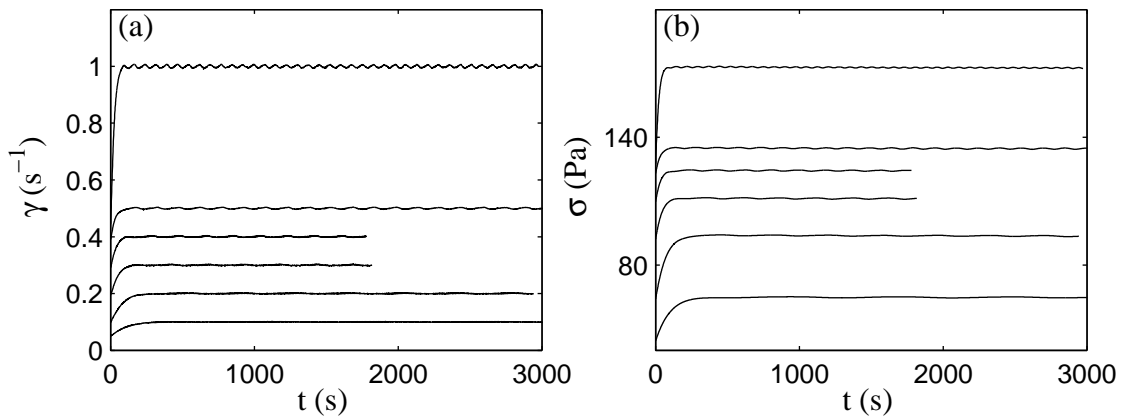


FIG. 4.7 – (a) Paliers de cisaillement appliqués $\dot{\gamma} = 0, 1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ et 1 s^{-1} . (b) Réponses temporelles de la contrainte $\sigma(t)$ correspondantes.

La procédure rhéologique utilisée ici consiste à appliquer les paliers de cisaillement croissants représentés sur la figure 4.7(a) sur un même échantillon. On vérifie que la boucle de rétroaction du rhéomètre permet d'appliquer un cisaillement constant après un transitoire d'une durée d'environ 300 s. La figure 4.7(b) présente les réponses de la contrainte enregistrées au début de la courbe d'écoulement. L'état stationnaire est atteint en moins de 500 s. Les fluctuations de la contrainte $\delta\sigma/\sigma$ n'excèdent alors pas 0,5%. Les signaux enregistrés aux plus hauts cisaillements présentent les même caractéristiques.

La courbe d'écoulement présentée figure 4.8 en symboles \bullet est obtenue en moyennant les réponses temporelles de la contrainte $\sigma(t)$ sur les 100 dernières secondes de chaque palier. Notons que la valeur des incréments de cisaillement $\delta\dot{\gamma}$ n'a aucune influence sur la forme de la courbe d'écoulement déduite des mesures. On constate que la courbe d'écoulement ainsi enregistrée ne présente apparemment pas de seuil de contrainte : elle est en effet bien ajustée sur la figure par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec un exposant de rhéofluidification $n = 0,38$. Nous allons voir dans la suite qu'une description locale de l'écoulement permet d'expliquer cette absence apparente de seuil d'écoulement.

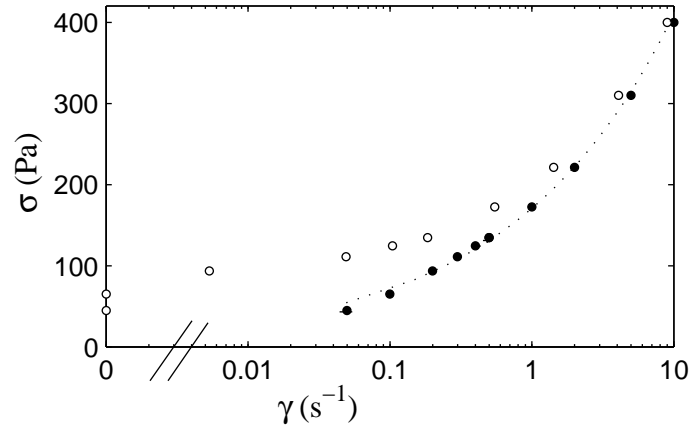


FIG. 4.8 – Courbe d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ (●) obtenue en moyennant les réponses temporelles de la contrainte $\sigma(t)$ sur les 100 dernières secondes de chaque palier. La ligne en pointillés est le meilleur ajustement obtenu pour une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $A = 171 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,38}$ et $n = 0,38$. Les symboles vides (○) correspondent aux données rhéologiques corrigées du glissement.

Profils de vitesse

La figure 4.9 présente les profils de vitesse enregistrés simultanément à l'acquisition de la courbe d'écoulement décrite précédemment. Lorsque qu'il y a plus d'un profil enregistré par palier on représente la moyenne des profils. Les barres d'erreur correspondant à la déviation standard des vitesses sont alors indiquées sur la figure : elles sont de l'ordre de grandeur des symboles, démontrant la stationnarité de l'écoulement.

L'évolution de l'écoulement en fonction du cisaillement appliqué peut être résumée comme suit :

- pour $\dot{\gamma} < 0,3 \text{ s}^{-1}$, les vitesses de l'émulsion enregistrées au voisinage des parois diffèrent complètement des vitesses des parois : l'émulsion glisse. Le cisaillement ressenti par l'émulsion en volume est ici nul. L'émulsion ne coule pas mais se déplace dans l'entrefer de la cellule avec une vitesse de rotation ω constante. La légère pente observée sur le profil de vitesse correspond à la rotation solide qui donne $v(x) = (R_1 + x)\omega$ (voir les traits pleins sur les figures 4.9(a) et (b)). Notons que la vitesse de rotation ω augmente avec le cisaillement appliqué.
- à partir de $\dot{\gamma} = 0,3 \text{ s}^{-1}$, l'émulsion en volume commence à s'écouler de manière homogène. Toutefois le glissement aux parois reste important. On remarque de plus que les profils de vitesse présentent une courbure non négligeable, démontrant le caractère non newtonien de ce système.

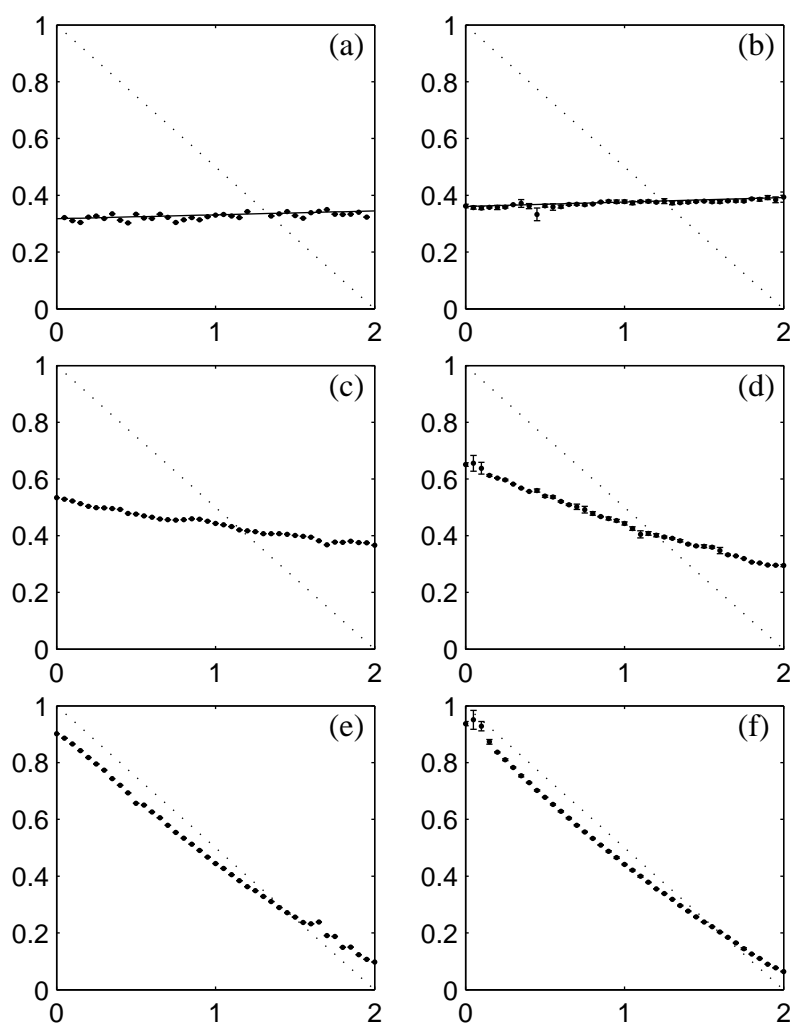


FIG. 4.9 – Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ enregistrés à (a) $\dot{\gamma} = 0,05 \text{ s}^{-1}$, (b) $0,1 \text{ s}^{-1}$, (c) $0,3 \text{ s}^{-1}$, (d) $0,5 \text{ s}^{-1}$, (e) 5 s^{-1} et (f) 10 s^{-1} et normalisés par la vitesse du rotor v_0 . La ligne en trait plein sur les figures (a) et (b) correspond à la rotation solide normalisée par v_0 donnée par $(R_1 + x)\omega/v_0$ pour respectivement $\omega = 1,32$ et 3 rad. s^{-1} . La ligne en traits tirés est le profil de vitesse théorique attendu pour un fluide newtonien ne glissant pas aux parois.

Analyse du glissement aux parois

Afin de quantifier le phénomène de glissement à partir des profils de vitesse, on définit la vitesse de glissement au rotor v_{s1} comme la différence entre la vitesse du rotor v_0 et la vitesse du fluide au rotor v_1

$$v_{s1} = v_0 - v_1 \quad (4.5)$$

et la vitesse de glissement au stator v_{s2} comme la vitesse du fluide au stator v_2

$$v_{s2} = v_2. \quad (4.6)$$

Les vitesses de l'émulsion près des parois v_1 et v_2 sont déduites par extrapolation linéaire des profils de vitesse en respectivement $x = 0$ mm et $x = 2$ mm. Pour cela, les profils de vitesse sont ajustés par une droite sur 3 points au voisinage de chaque paroi.

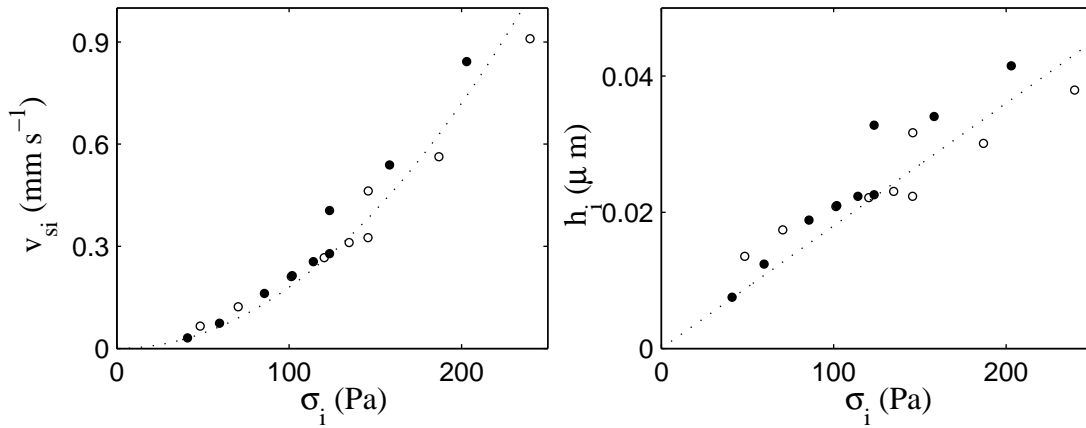


FIG. 4.10 – Analyse du glissement aux parois. (a) Vitesses de glissement en fonction de la contrainte : v_{s1} en fonction de σ_1 au rotor (symboles vides) et v_{s2} en fonction de σ_2 au stator (symboles pleins). La ligne en pointillés est donnée par $v_{si} = 1,8 \cdot 10^{-5} \sigma_i^2$. (b) Épaisseur des films de lubrification en fonction de la contrainte : h_1 en fonction de σ_1 au rotor (symboles vides) et h_2 en fonction de σ_2 au stator (symboles pleins). La ligne en pointillés est donnée par $h_{si} = 1,8 \cdot 10^{-4} \sigma_i$.

Comme nous l'avons mentionné dans l'état de l'art de ce chapitre, dans les émulsions concentrées le phénomène de glissement apparent est lié à la déplétion des gouttelettes près des murs [4]. La contrainte reste continue dans l'entrefer de la cellule et la condition $\nabla \cdot \bar{\sigma} = 0$ reste vraie. Dans une cellule de Couette, ceci implique que

$$\sigma(x) = \frac{\Gamma}{2\pi H(R_1 + x)^2}. \quad (4.7)$$

Les vitesses de glissement au rotor v_{s1} et au stator v_{s2} sont tracées sur la figure 4.10(a)

en fonction des contraintes au rotor σ_1 et au stator σ_2 déduites de la relation 4.10 :

$$\sigma_1 = \frac{2R_2^2}{R_1^2 + R_2^2} \sigma \quad (4.8)$$

$$\sigma_2 = \frac{2R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \sigma \quad (4.9)$$

où σ est la contrainte mesurée par le rhéomètre définie par

$$\sigma = \frac{R_2^2 + R_1^2}{4\pi H R_1^2 R_2^2} \Gamma. \quad (4.10)$$

Les courbes $v_{si} = f(\sigma_i)$ se superposent sur une même courbe maîtresse qui varie en σ^2 , montrant que à contrainte locale fixée, l'émulsion glisse de façon identique au rotor et au stator. On retrouve donc la loi de glissement en σ^2 que nous avons déjà mise en évidence dans une étude précédente [98] et qui est également rapportée dans diverses suspensions concentrées de sphères molles [78, 77]. Les auteurs de ces dernières références retrouvent cette loi à l'aide d'un modèle élasto-hydrodynamique qui décrit l'origine de la déplétion aux parois [78, 77].

Le cisaillement supporté par les films de lubrification est donné par σ_1/η_f au rotor et σ_2/η_f au stator où η_f est la viscosité du film. On peut donc estimer l'épaisseur des films de lubrification par la relation :

$$h_i = \frac{\eta_f v_{si}}{\sigma_i} \quad (4.11)$$

où $i = (1, 2)$. η_f est généralement assimilée à la viscosité de la phase continue de l'émulsion. On prendra ici $\eta_f = 10^{-2}$ Pa.s qui est la viscosité d'un mélange de glycérol dans de l'eau à 50% en masse. La figure 4.10(b) présente l'évolution de l'épaisseur des films h_i en fonction de la contrainte locale σ_i . L'épaisseur des films varie entre 10 nm et 50 nm, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des films de phase continue entre les gouttes [88].

Une conséquence importante du glissement aux parois est que le cisaillement réellement ressenti par l'émulsion est toujours inférieur au cisaillement imposé par le rhéomètre. Il nous est dès lors possible de définir le « cisaillement effectif » $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}$ en enlevant la contribution du glissement aux parois selon :

$$\dot{\gamma}_{\text{vrai}} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1 + R_2} \frac{v_1 - \frac{R_1}{R_2} v_2}{R_1 e}. \quad (4.12)$$

Le terme $\frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1 + R_2}$ provient de la définition du cisaillement en géométrie de Couette donnée par l'équation :

$$\dot{\gamma} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega \quad (4.13)$$

où Ω est la vitesse de rotation du rotor. Le cisaillement effectif ainsi défini peut être associé à la contrainte mesurée par le rhéomètre. La courbe d'écoulement « vraie » $\sigma = f(\dot{\gamma}_{\text{vrai}})$

est superposée aux données rhéologiques globales sur la figure 4.8 (○). Cette courbe met en évidence l'existence d'une contrainte seuil dans l'émulsion concentrée $\sigma_0 \approx 80$ Pa : pour $\sigma < \sigma_0$, le cisaillement vrai $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}$ supporté par l'émulsion est nul. Il apparaît donc que sur les données rhéologiques globales, le seuil d'écoulement est « masqué » par la présence de glissement aux parois : en dessous du seuil d'écoulement de l'émulsion, le rhéomètre détecte un cisaillement non nul qui correspond au cisaillement supporté par les films de glissement localisés près des parois. Ce résultat est similaire à celui que nous avons obtenu sur une autre émulsion concentrée [98].

Quelle courbe d'écoulement locale ?

Afin d'aller plus loin dans l'analyse des données, le comportement rhéologique local $\sigma(x) = f(\dot{\gamma}(x))$ de l'émulsion concentrée est déduit des profils de vitesse. La contrainte locale $\sigma(x)$ est déduite de la contrainte globale enregistrée par le rhéomètre par la relation 4.10. Le cisaillement en un point de l'entrefer $\dot{\gamma}(x)$ peut facilement être estimé par dérivation des profils de vitesse selon :

$$\dot{\gamma}(x) = -(R_1 + x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{v(x)}{R_1 + x} . \quad (4.14)$$

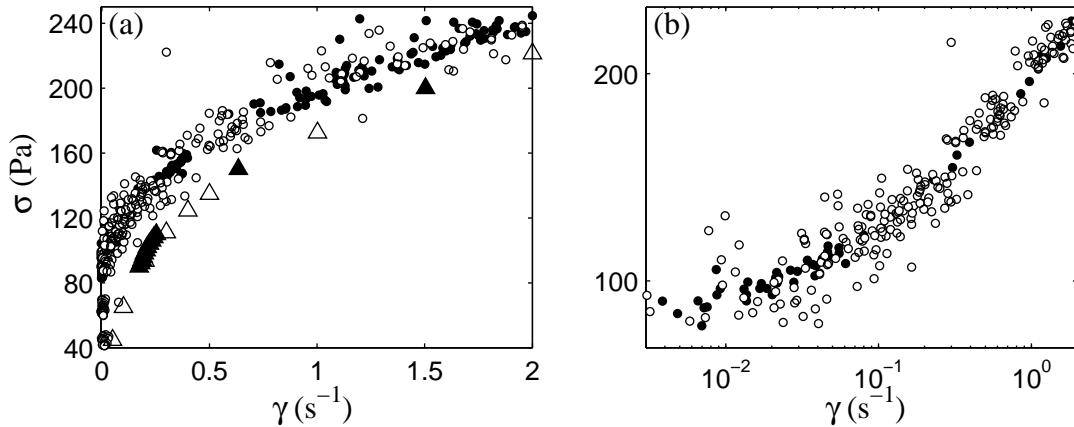


FIG. 4.11 – (a) Courbe d'écoulement locale $\sigma(x) = f(\dot{\gamma}(x))$ obtenue à partir des données enregistrées à contrainte imposée (●) et à cisaillement imposé (○). Les symboles ▲ et △ correspondent respectivement aux données rhéologiques globales enregistrées à contrainte et à cisaillement imposés. (b) La même courbe d'écoulement locale $\sigma(x) = f(\dot{\gamma}(x))$ en représentation logarithmique.

Dans le cas où, pour une même valeur de la variable rhéologique imposée, plusieurs profils de vitesse sont enregistrés successivement, on calcule d'abord la moyenne $\langle v(x) \rangle$ des vitesses enregistrées pour chaque position x dans l'entrefer puis on dérive le profil de vitesse moyen $\langle v(x) \rangle$ suivant l'équation 4.14. En pratique, pour calculer la dérivée des profils

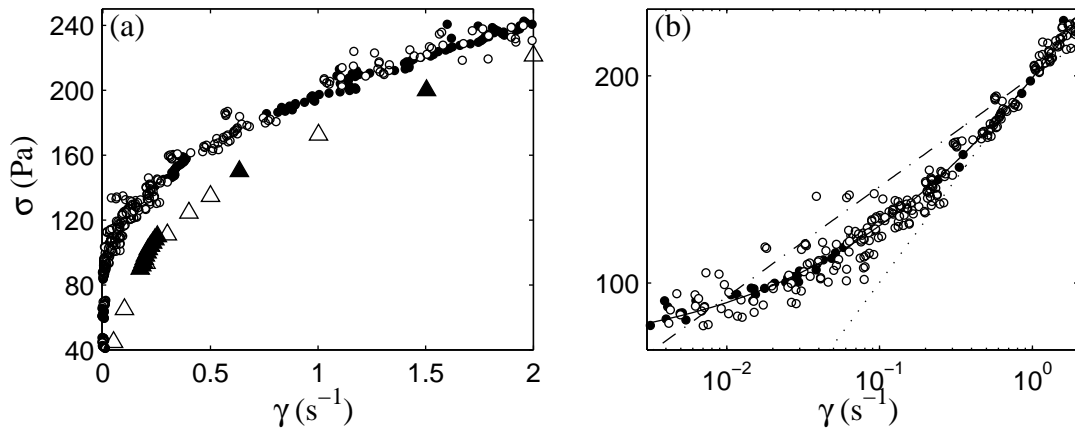


FIG. 4.12 – (a) Courbe d'écoulement locale $\sigma(x) = f(\dot{\gamma}(x))$ obtenue à partir des données enregistrées à contrainte imposée (\bullet) et à cisaillement imposé (\circ). Les données sont lissées de manière suivant la procédure décrite dans le texte. Les symboles \blacktriangle et \triangle correspondent respectivement aux données rhéologiques globales enregistrées à contrainte et à cisaillement imposés. (b) La même courbe d'écoulement locale $\sigma(x) = f(\dot{\gamma}(x))$ en représentation logarithmique. La ligne pleine est le meilleur ajustement des données expérimentales sur l'ensemble des contraintes explorées par l'équation de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n$ obtenu pour $\sigma_0 = 78,6$ Pa, $A = 120$ Pa.s 0,45 et $n = 0,45$. Les lignes hachurées et en pointillés sont les meilleurs ajustements des données expérimentales par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ respectivement sur l'ensemble des contraintes explorées ($A = 195$ Pa.s 0,16 et $n = 0,16$) et sur l'intervalle de contraintes $\sigma = 125\text{--}300$ Pa ($A = 200$ Pa.s 0,3 et $n = 0,3$).

expérimentaux, on utilise l'approximation du premier ordre suivante : $\delta\langle v \rangle / \delta x \simeq \delta\langle v \rangle / \delta x = (\langle v(x+\delta x) \rangle - \langle v(x) \rangle) / \delta x$ où δx est l'incrément entre deux points expérimentaux. Rappelons que pour des valeurs de la contrainte appliquée $\sigma < 100$ Pa (ou pour des valeurs de cisaillement appliqué $\dot{\gamma} < 0,2 \text{ s}^{-1}$) les profils de vitesse enregistrés ne sont pas stationnaires. Ainsi cette zone de la courbe d'écoulement locale ne décrit pas des états stationnaires de l'écoulement, mais le comportement « moyen » de l'émulsion sous écoulement. Les données rhéologiques locales $(\sigma(x), \dot{\gamma}(x))$ déduites des profils de vitesse enregistrés à cisaillement et à contrainte imposés sont tracées sur la figure 4.11. La dispersion des cisaillements locaux est liée à la dérivation des profils expérimentaux très sensible aux incertitudes de mesures. Cette dispersion augmente au voisinage du seuil de contrainte où le champ de vitesse n'est pas stationnaire. Pour « lisser » les données expérimentales, on moyenne les cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x)$ sur 5 points successifs répartis autour de x_0 . Les données $\dot{\gamma}_{fit}(x_0)$ ainsi obtenues sont représentées en fonction de la contrainte locale $\sigma(x_0)$ sur la figure 4.12. Notons que la dérivation d'un profil de vitesse caractéristique d'un écoulement bouchon conduit à des cisaillements locaux de l'ordre de $0,01 \text{ s}^{-1}$. Les cisaillements locaux mesurés inférieurs ou égaux à $0,01 \text{ s}^{-1}$ sont donc de l'ordre du bruit de la mesure.

Analyse des données rhéologiques locales Nous avons représenté sur la figure 4.11 les données rhéologiques locales déduites des profils de vitesse enregistrées à cisaillement imposé présentés précédemment (\circ). Les symboles pleins (\bullet) correspondent à des résultats obtenus à contrainte imposée en suivant une procédure expérimentale similaire à celle appliquée à cisaillement imposé. La figure met en évidence l'excellente adéquation entre les données enregistrées à contrainte et à cisaillement imposés (\circ). Les données rhéologiques globales enregistrées pour les deux procédures (\blacktriangle et \triangle) sont tracées sur la même figure et démontrent également une bonne reproductibilité des expériences rhéologiques.

La courbe d'écoulement locale est pour une contrainte σ_0 inférieure à 78,6 Pa décrite par une branche « pâteuse » à cisaillement nul. Au delà de cette contrainte seuil, les données expérimentales semblent dispersées autour d'une unique branche fluide. La transition entre l'état pâteux et l'état fluide apparaît ici continue (même si on ne peut résoudre les cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x) \geq 0,01 \text{ s}^{-1}$). Une loi rhéologique basée sur l'équation d'Herschel-Bulkley, qui décrit une courbe d'écoulement continue, semble donc pertinente pour décrire l'écoulement local de cette émulsion :

$$\begin{aligned} \text{pour } \sigma(x) < \sigma_0 : \dot{\gamma}(x) &= 0 \\ \text{pour } \sigma(x) \geq \sigma_0 : \sigma(x) &= \sigma_0 + A\dot{\gamma}(x)^n. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Les données expérimentales sont parfaitement ajustées par cette loi sur la figure 4.11(b), avec $\sigma_0 = 78,6$ Pa, $A = 120 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,45}$ et $n = 0,45$. Pour plus de lisibilité une échelle logarithmique est utilisée. Notons que la valeur du seuil déterminé par les expériences de vélocimétrie locale est du même ordre de grandeur que le seuil d'écoulement défini par rhéologie linéaire $\sigma_0 = 70 \pm 10$ Pa.

Il apparaît donc que pour cette émulsion, une unique loi rhéologique locale permet de décrire l'ensemble des données obtenues dans les gammes de cisaillement et de contrainte

appliquées. Cette observation va à l'encontre des résultats obtenus par Salmon *et al.* dans la référence [98] : les résultats enregistrés par DLS sur une émulsion similaire (même huile de silicone dispersée dans un mélange 50 :50 d'eau et de glycérol stabilisée par du TTAB, taille des gouttelettes $\sim 2 \mu\text{m}$) mais de concentration en TTAB dans la phase continue inférieure, montrent que le comportement rhéologique local évolue avec le cisaillement appliqué. Dans ce système, il n'existe pas de loi rhéologique unique permettant de décrire l'ensemble des données expérimentales, ce qui suggère que la microstructure de l'échantillon évolue sous cisaillement [98, 97]. L'émulsion étudiée dans ce chapitre ne semble pas soumise à ce genre d'évolution structurale puisque son comportement sous écoulement reste le même quelque soit le cisaillement appliqué. On peut dès lors penser que cette disparité entre nos résultats et ceux obtenus par Salmon *et al.* provient de la différence de composition entre les deux émulsions concentrées. Il convient donc de noter que les comportements observés ici ne sont pas universels mais dépendent de la physico-chimie des systèmes étudiés.

La ligne en pointillés sur la figure 4.11(b) correspond au meilleur ajustement des données sur l'intervalle de contrainte $\sigma = 125\text{--}300 \text{ Pa}$ par la loi introduite par Coussot *et al.* [33] :

$$\begin{aligned} \text{pour } \sigma(x) < \sigma_c : \dot{\gamma}(x) &= 0 \\ \text{pour } \sigma(x) \geq \sigma_c : \sigma(x) &= A\dot{\gamma}(x)^n \end{aligned} \quad (4.16)$$

avec $A = 200 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,3}$ et $n = 0,3$. À contrainte suffisamment élevée, le comportement rhéologique en loi de puissance rejoint l'équation d'Herschel-Bulkley, et permet donc de décrire le comportement local de l'émulsion. Toutefois près de la contrainte critique σ_c la transition discontinue entre une branche « pâteuse » et une branche fluide ne rend pas compte du comportement rhéologique local mis en évidence expérimentalement. Nous avons également représenté le meilleur ajustement obtenu avec cette loi sur l'ensemble des données pour lesquelles $\sigma > \sigma_c = 83 \text{ Pa}$ (voir la ligne hachurée sur la figure 4.12(b)) avec $A = 195 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,16}$ et $n = 0,16$. Cet ajustement confirme qu'au delà du seuil, les données ne peuvent être décrites par une loi de puissance : il est nécessaire d'incorporer un seuil d'écoulement dans l'équation rhéologique. Ce résultat indique notre émulsion ne subit pas une transition discontinue entre un état « pâteux » et un état fluide : elle passe continuellement entre ces deux états, ce qui démontre que notre échantillon ne subit pas de modification brusque de sa microstructure au voisinage du seuil, comme le suggère le modèle décrit par la loi 4.16.

Ajustement des profils de vitesse par la loi rhéologique d'Herschel-Bulkley La courbe d'écoulement locale démontre que la loi rhéologique d'Herschel-Bulkley (équation 4.15) décrit bien le comportement rhéologique local de l'émulsion. Nous essayons dans cette partie d'ajuster nos profils de vitesse avec cette loi. Nous présentons tout d'abord les profils théoriques avec et sans glissement aux parois. Nous testons ensuite l'adéquation des profils théoriques avec nos données expérimentales.

Profils de vitesse théoriques En géométrie de Couette, le profil théorique d'un fluide décrit par la loi d'Herschel-Bulkley donnée par l'équation 4.15 s'écrit comme suit :

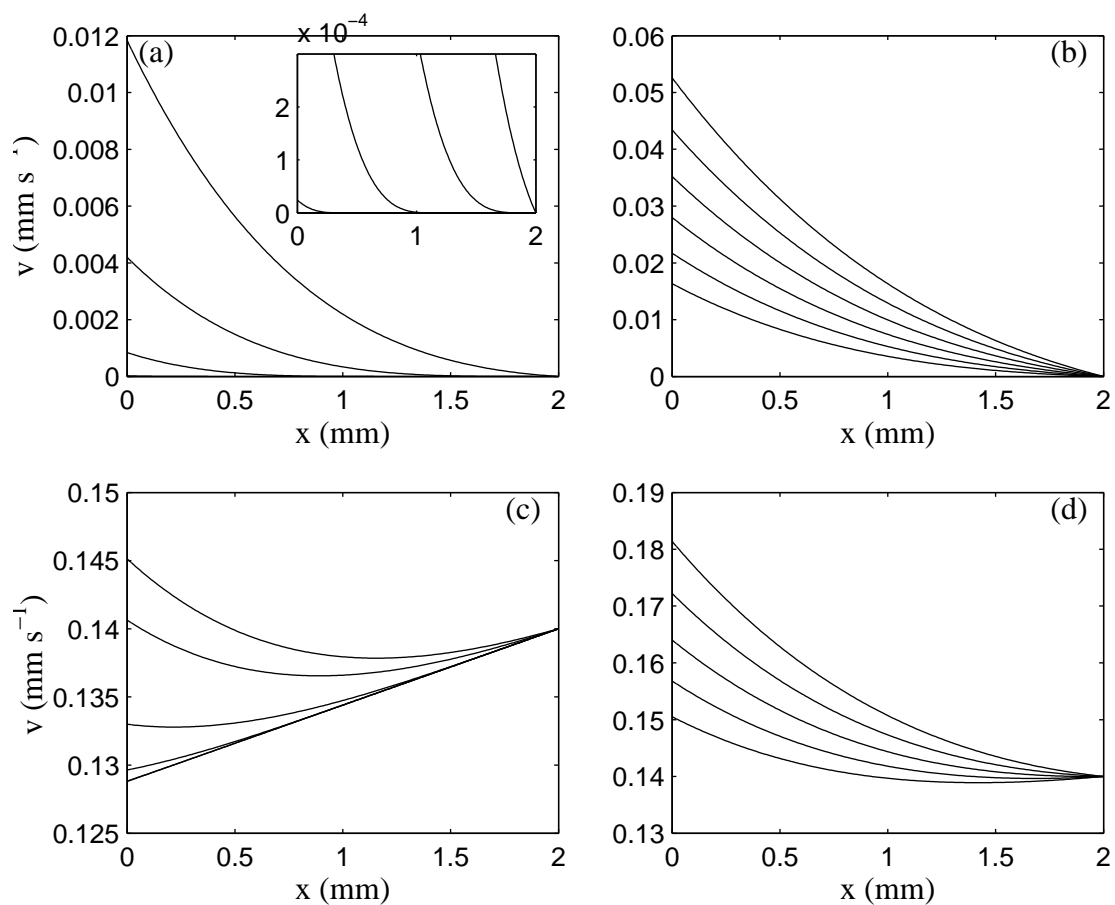


FIG. 4.13 – Profils de vitesse théoriques sans glissement aux parois pour $\sigma =$ (a) 75, 80, 85 et 90 Pa (b) 92, 94, 96, 98, 100 et 102 Pa ; profils de vitesse théoriques calculés en présence de glissement aux parois ($v_2 = 0,14 \text{ mm s}^{-1}$) pour $\sigma =$ (c) 75, 80, 85, 90 et 92 Pa (d) 94, 96, 98, 100 et 102 Pa.

- si pour tout point x de l'entrefer on a $\sigma(x) < \sigma_0$, alors le cisaillement local $\dot{\gamma}(x)$ dans l'échantillon est nul et l'équation 4.14 implique que

$$v(x) = (R_1 + x) \frac{v_2}{R_2}, \quad (4.17)$$

où $v_2 = v(x = R_2)$.

- si pour tout point x de l'entrefer $\sigma(x) > \sigma_0$, le fluide est décrit par la loi rhéologique locale $\sigma(x) = \sigma_0 + A\dot{\gamma}(x)^n$. En incorporant les équations 4.9, 4.10 et 4.14 dans cette expression on trouve le profil de vitesse théorique correspondant, donné par l'expression intégrale suivante :

$$\frac{v(x)}{R_1 + x} = \frac{v_2}{R_2} + \int_{R_1+x}^{R_2} \frac{dr}{r} \left[\frac{\sigma_1 (R_1/r)^2 - \sigma_0}{A} \right]^{1/n}. \quad (4.18)$$

- pour une gamme de contraintes comprises entre $\frac{R_2^2+R_1^2}{2R_2^2} \sigma_0$ et $\frac{R_2^2+R_1^2}{2R_1^2} \sigma_0$ (soit dans notre géométrie et avec $\sigma_0 = 78,6$ Pa, pour $72,6 \leq \sigma \leq 86$ Pa), il existe une position x_0 dans l'entrefer telle que $\sigma(x_0) = \sigma_0$, définie par :

$$x_0(\sigma) = R_1 \left(\sqrt{\frac{\sigma_1}{\sigma_0}} - 1 \right) \quad (4.19)$$

où σ_1 est donné par l'équation 4.9. Dans ce cas, il y a coexistence dans la cellule entre une bande cisailée localisée à $x \leq x_0$ (dans cette bande on a en effet $\sigma(x) \geq \sigma_0$) et une zone à vitesse nulle pour $x > x_0$ (dans laquelle $\sigma(x) < \sigma_0$). Le profil de vitesse s'écrit alors :

$$v(x) = (R_1 + x) \frac{v_2}{R_2} \text{ pour } x > x_0 \quad (4.20)$$

$$\frac{v(x)}{R_1 + x} = \frac{v(x = x_0)}{R_1 + x_0} + \int_{R_1+x}^{R_1+x_0} \frac{dr}{r} \left[\frac{\sigma_1 (R_1/r)^2 - \sigma_0}{A} \right]^{1/n} \text{ pour } x \leq x_0.$$

Notons que pour les équations 4.20, l'écoulement *apparemment* inhomogène ne résulte que de la géométrie de Couette et de l'inhomogénéité de la contrainte dans l'entrefer.

Les profils théoriques obtenus par intégration de cette loi pour les paramètres $\sigma_0 = 78,6$ Pa, $A = 120$ Pa.s^{0,45} et $n = 0,45$ déduits de l'ajustement de la courbe rhéologique locale figure 4.16(a) et en absence de glissement aux parois ($v_2 = 0$ mm s⁻¹) sont tracés pour différentes valeurs de la contrainte sur les figures 4.13(a) et (b). Pour $\sigma = 70$ Pa, la vitesse du fluide est nulle partout dans l'entrefer. Les profils théoriques à $\sigma = 75, 80$, et 85 Pa mettent en évidence une bande cisailée au voisinage du rotor qui coexiste avec une zone à vitesse nulle. Notons toutefois que les vitesses locales dans la zone cisailée sont toujours inférieures à 10^{-2} mm s⁻¹, ce qui correspond à la limite de détection du dispositif de DLS en mode hétérodyne : en pratique, la mise en évidence de tels profils de vitesse inhomogènes dans notre système et dans la géométrie de Couette utilisée est impossible

avec cette technique. Aux plus hautes contraintes, les profils de vitesse sont homogènes et caractérisés par une courbure qui diminue à mesure que l'on s'éloigne du seuil d'écoulement.

Afin d'ajuster nos profils de vitesse expérimentaux, il faut prendre en compte la présence de glissement aux parois. Comme nous allons le voir, le glissement a une conséquence notable sur la forme des profils de vitesse : en effet, lorsque la vitesse au stator v_2 n'est pas nulle, un terme supplémentaire de rotation solide $(R_1 + x)\frac{v_2}{R_2}$ intervient.

Les profils théoriques calculés pour les mêmes paramètres $\sigma_0 = 78,6$ Pa, $A = 120$ Pa.s^{0,45} et $n = 0,45$ déterminés expérimentalement et en présence d'une vitesse du fluide au stator non nulle $v_2 = 0,14$ mm s⁻¹ sont représentés sur les figures 4.13(c) et (d). Pour $\sigma = 70,75$ et 80 Pa le terme de rotation solide est prépondérant ($\frac{v_2}{R_2} > \dot{\gamma}(x)$) et les profils de vitesse sont caractérisés par une pente positive (notons que les profils enregistrés à $\sigma = 70$ et 75 Pa sont confondus). À partir de $\sigma = 85$ Pa, on a $\frac{v_2}{R_2} \geq \dot{\gamma}(x)$ au voisinage du rotor et $\frac{v_2}{R_2} \leq \dot{\gamma}(x)$ près du stator, ce qui conduit à un profil de vitesse en forme de « cuvette » : l'évolution du cisaillement local dans l'entrefer est alors non monotone. En augmentant encore la contrainte, le cisaillement local devient supérieur au terme de rotation solide. Près du seuil, les profils sont alors caractérisés par une courbure plus marquée qu'en absence de glissement aux parois.

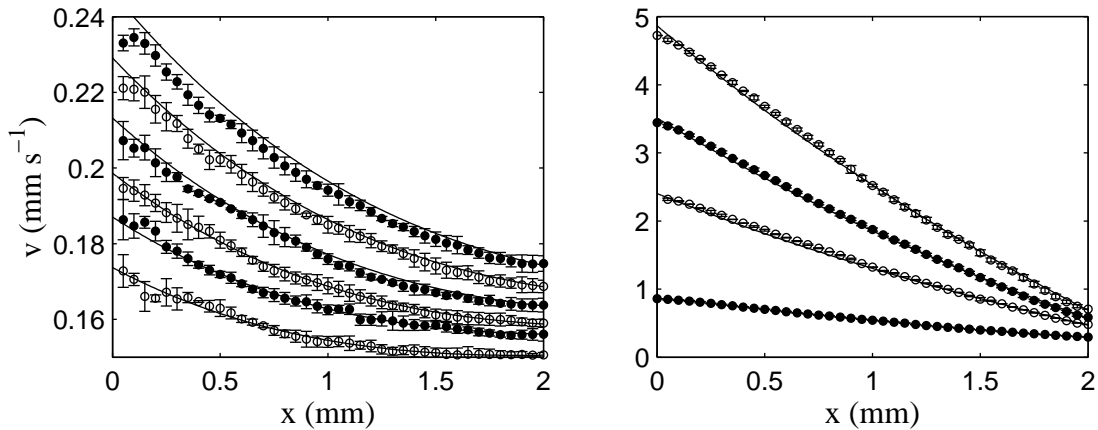


FIG. 4.14 – (a) Profils expérimentaux moyens $\langle v(x) \rangle$ enregistrés à $\sigma = 98, 100, 102, 104$ et 106 Pa. Les lignes en trait plein sont les profils théoriques déduits de la loi d'Herschel-Bulkley pour un fluide glissant au stator. (b) Profils expérimentaux moyens $\langle v(x) \rangle$ enregistrés à $\sigma = 150, 200, 225$ et 250 Pa. Les lignes en trait plein sont les profils théoriques déduits de l'équation d'Herschel-Bulkley en présence de glissement aux parois, avec $A = 120$ Pa.s^{0,45}, $n = 0,45$ et $\sigma_0 = 78,6$ Pa.

Confrontation aux données expérimentales Les profils de vitesse théoriques sont comparés aux données expérimentales dans la figure 4.14. Pour cela, la vitesse de l'émulsion au stator v_2 dans les équations 4.18 et 4.20 est fixée égale à v_{s2} , la vitesse de glissement mesurée expérimentalement au stator. Loin du seuil d'écoulement, la figure 4.14 démontre

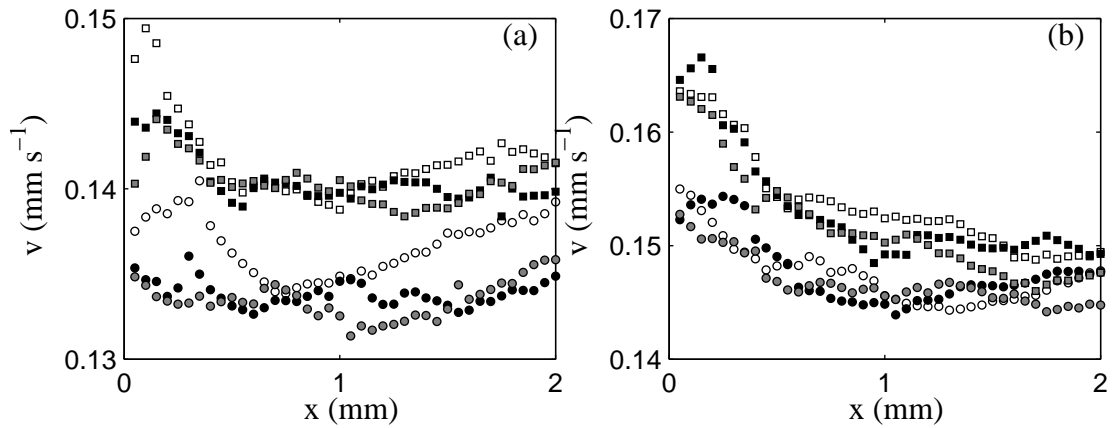


FIG. 4.15 – Profils de vitesse enregistrés à (a) $\sigma = 90$ Pa (\circ), $\sigma = 92$ Pa (\square), (b) $\sigma = 94$ Pa (\circ) et $\sigma = 96$ Pa (\square). Pour chaque contrainte appliquée, trois profils de vitesse sont enregistrés successivement ; les trois teintes différents des symboles permettent de les distinguer.

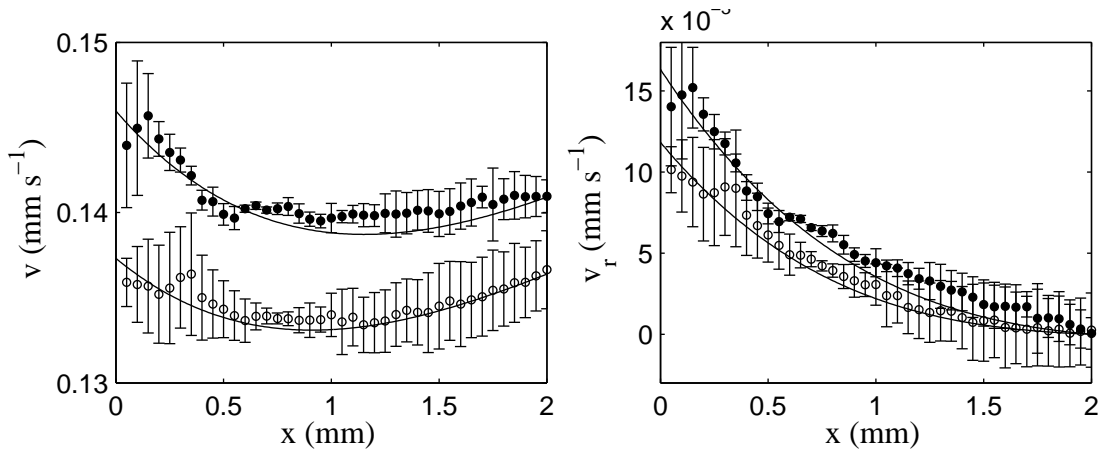


FIG. 4.16 – (a) Profils expérimentaux moyens $\langle v(x) \rangle$ enregistrés à $\sigma = 90$ Pa et $\sigma = 92$ Pa. Les lignes en trait plein sont les profils théoriques déduits de la loi d'Herschel-Bulkley en présence de glissement aux parois. (b) Profils expérimentaux corrigés de la rotation solide suivant $v_r(x) = v(x) - (R_1 + x)\frac{\omega_2}{R_2}$. Les lignes en trait plein sont les profils théoriques déduits de l'équation d'Herschel-Bulkley pour $v_2 = 0$ mm s $^{-1}$. Les profils théoriques sont tracés pour $A = 120$ Pa.s 0,45 , $n = 0,45$ et $\sigma_0 = 78,6$ Pa.

que les profils théoriques et les données expérimentales enregistrées à contrainte imposée sont en bon accord. Notons que des résultats similaires sont obtenus pour les profils expérimentaux enregistrés à cisaillement imposé.

Au voisinage du seuil, on retrouve des profils de vitesse en forme de « cuvette » similaires à ceux obtenus théoriquement. La figure 4.15 présente les profils de vitesse mesurés au voisinage du seuil pendant la procédure à contrainte imposée décrite précédemment : pour $\sigma = 90, 92, 94$ et 96 Pa, on enregistre successivement trois profils de vitesse. Remarquons que des fluctuations importantes du champ de vitesse sont détectées, qui suggèrent le caractère non stationnaire du champ de vitesse au voisinage de la contrainte seuil.

La moyenne $\langle v(x) \rangle$ des profils enregistrés à $\sigma = 90$ et 92 Pa est tracée sur la figure 4.16(a). Les profils théoriques correspondants sont superposés aux données pour des vitesses de l'échantillon au stator v_2 définies à partir des profils expérimentaux. On constate une nouvelle fois la bonne adéquation entre profils théoriques et données expérimentales.

Notons que si l'on s'affranchit du glissement au stator par soustraction du terme de rotation solide $(R_1 + x)\frac{v_2}{R_2}$, on retrouve un profil de vitesse « homogène » (voir la figure 4.16(b)), bien ajusté par l'équation 4.18 d'un profil de vitesse en l'absence de glissement : ces profils de vitesse en forme de « cuvette » ne correspondent pas à un écoulement inhomogène.

Dans cette partie, nous avons montré qu'une unique loi rhéologique locale de type Herschel-Bulkley permet de décrire le comportement local de l'émulsion concentrée étudiée pour l'ensemble des variables rhéologiques appliquées. Nous avons également mis en évidence des fluctuations du champ de vitesse près du seuil d'écoulement. L'étude de cette dynamique est limitée par la technique de DLS en mode hétérodyne qui ne dispose pas d'une résolution temporelle suffisante. Dans la suite, nous étudions le comportement en écoulement d'une émulsion concentrée à l'aide de la technique de vélocimétrie ultrasonore décrite au chapitre 2 et qui dispose d'une meilleure résolution temporelle.

4.3 Étude locale de l'écoulement dans une émulsion concentrée par vélocimétrie ultrasonore (émulsion *B*)

L'étude d'une émulsion concentrée par vélocimétrie ultrasonore nécessite que l'on se place dans un régime de diffusion simple des ultrasons (voir le chapitre 2, section 2.3, page 38). La formulation d'une émulsion respectant cette condition a nécessité un travail important au cours de cette thèse. Malheureusement l'émulsion « compatible » avec la technique ultrasonore est très différente de l'émulsion eau/glycérol/silicone étudiée précédemment. Cette partie ne complète donc pas l'étude précédente mais décrit le comportement d'un système différent, caractérisé par une mise en équilibre beaucoup plus lente que celui du paragraphe 4.2. Le comportement rhéologique local « stationnaire » de l'émulsion est tout d'abord décrit. Nous caractérisons ensuite la dynamique spatio-temporelle du système.

4.3.1 Présentation du système étudié

Formulation de l'émulsion pour la vélocimétrie ultrasonore

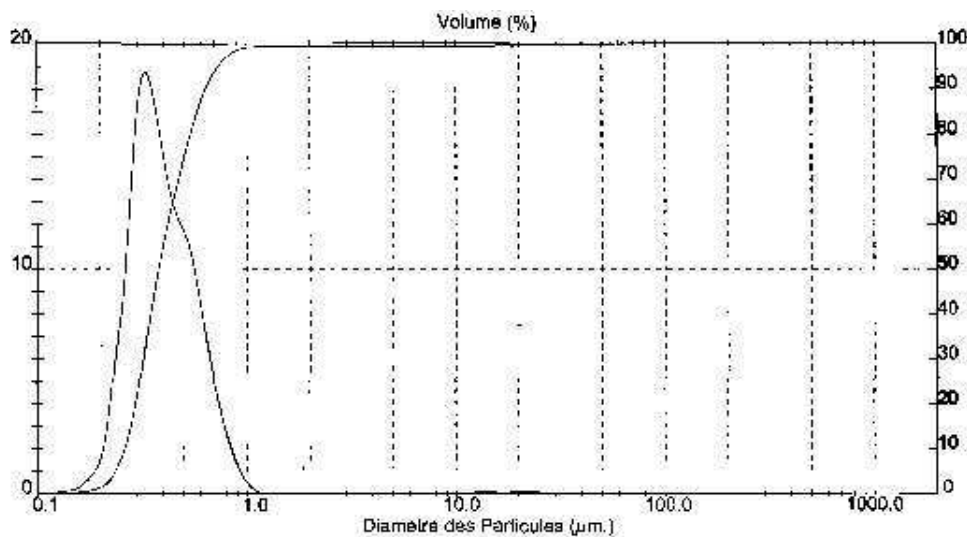


FIG. 4.17 – Distribution de tailles dans l'émulsion huile de ricin/eau/SDS formulée pour la vélocimétrie ultrasonore.

Dans une émulsion concentrée, la présence de nombreuses interfaces eau/huile conduit à une diffusion multiple des ultrasons. Afin de se placer dans un régime de diffusion simple, nous choisissons de formuler une émulsion transparente aux ultrasons, puis de l'ensemencer avec des billes de verre creuses de manière à enregistrer un signal de diffusion simple. Pour cela, il faut que les impédances acoustiques ($Z = \rho c_0$, où c_0 est la vitesse du son dans le fluide et ρ sa densité) des phases continues et dispersées soient du même ordre de grandeur : nous choisissons par conséquent de formuler une émulsion d'huile de Ricin (Aldrich, $\rho = 0,96$, $c_0 = 1480 \text{ mm s}^{-1}$ à 20°C) dans de l'eau ($\rho = 1$, $c_0 = 1481 \text{ mm s}^{-1}$ à 20°C). Le système choisi est constitué de gouttelettes d'huile de Ricin (de viscosité $\eta = 0,985 \text{ Pa.s}$) de diamètre $0,33 \mu\text{m}$ dans de l'eau. La fraction volumique en huile est de 72 %. L'émulsion est stabilisée par du SDS à 8 % en masse dans la phase continue, ce qui induit la floculation du système. La procédure utilisée pour formuler l'émulsion est la suivante :

- un prémélange est réalisé à la spatule par ajout progressif de l'huile silicone dans un mélange d'eau et de 15 % en masse de SDS. On obtient une émulsion directe de fraction massique en huile 85 %.
- l'émulsion polydisperse ainsi obtenue est passée à l'émulsificateur Couette [73]. L'entrefer de la cellule est de $100 \mu\text{m}$, et la vitesse du rotor est de 6000 tr min^{-1} . L'émulsion mère obtenue en sortie de l'émulsificateur est constituée de gouttelettes d'huile de diamètre centré autour $a = 0,33 \mu\text{m}$. La distribution de tailles des gouttelettes en volume, déterminée à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer, est représentée sur la figure 4.17.

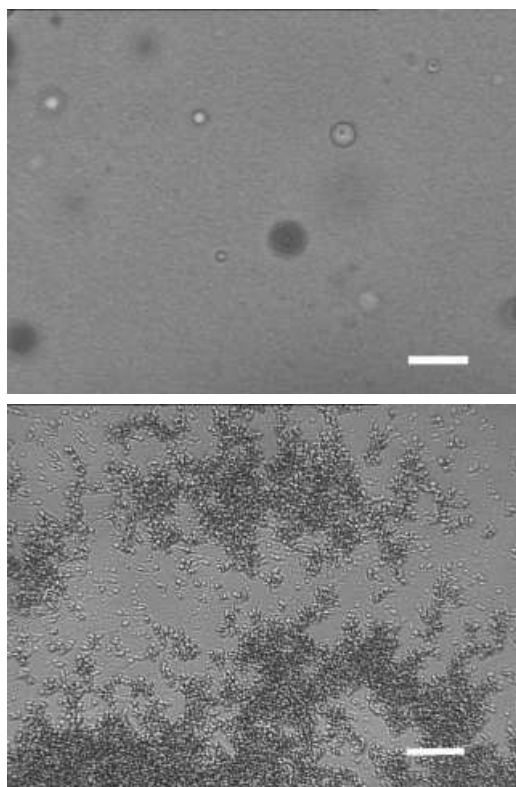


FIG. 4.18 – Clichés de microscopie optique obtenus dans l'émulsion huile de ricin/eau/SDS avec une fraction massique en gouttelettes de 72 % (figure du haut). Noter la présence des billes de verre utilisées comme diffuseurs. L'émulsion diluée avec une solution aqueuse contenant 8 % en masse de SDS jusqu'à une fraction massique d'environ 5 % est représentée sur la photo du bas : l'existence de forces de déplétion attractives dans le système est ainsi mise en évidence. La ligne blanche sur les photos correspond à une distance de 10 μm .

- l'émulsion mère est ensuite diluée avec un mélange d'eau, de SDS à 2,4% en masse et de billes de verre creuses à 10% en masse jusqu'à une fraction massique de 72 % en huile. Étant donné la densité des constituants, cela correspond à une fraction volumique en huile de 73 %. La concentration en tensioactif dans la phase continue est alors ramenée à 8 %, et la concentration en billes dans l'émulsion est d'environ 2 % en masse.

La figure 4.18(a) est un cliché de l'émulsion concentrée ainsi obtenue : les gouttelettes sont compressées les unes contre les autres et sont indiscernables. Les billes de verre utilisées comme diffuseurs, de taille de l'ordre de 10 μm , apparaissent clairement sur la photo. La figure 4.18(b) représente la même émulsion diluée jusqu'à une fraction massique de 5 % avec une solution aqueuse de SDS à 8 % en masse. La présence de floccs dans l'émulsion à cette concentration en SDS est ainsi mise en évidence.

Toutes les expériences sont réalisées dans une cellule de Couette placée dans le système expérimental présenté chapitre 2. La température dans la cuve est de 20°C. On vérifie après chaque expérience que l'émulsion n'a subi aucun phénomène de coalescence ou de mûrissement : les clichés de microscopie optique obtenus après chaque expérience sont identiques à la photo 4.18(a), tandis que la granulométrie de l'échantillon ne varie pas.

Comme pour l'émulsion précédente on définit la fraction volumique effective du système. Pour une fraction massique en SDS de 8 %, soit pour une concentration molaire d'environ 300 mM, la longueur de Debye définie par l'équation 4.4 est $1/\kappa \simeq 0,32 \text{ nm}$. L'équation 4.3 permet alors de définir la fraction volumique effective du système, pratiquement identique à la fraction volumique en huile $\phi_{eff} \simeq 0,732$.

Étude préliminaire en rhéologie linéaire

La figure 4.19 présente les données obtenues par rhéologie linéaire sur cette émulsion en géométrie cône-plan striée (cône de rayon $R = 20 \text{ mm}$ et d'angle $\alpha = 2^\circ$).

Les modules de conservation G' et de perte G'' sont représentés en fonction de la contrainte appliquée σ sur la figure 4.19. Le régime linéaire, pour lequel les modules visco-élastiques sont indépendants de la fréquence, s'étend cette fois jusque $\sigma = 15 \text{ Pa}$ ce qui correspond à une déformation de 1 %. Dans cette gamme de contraintes, la valeur du module élastique $G' \simeq 1000 \text{ Pa}$ est environ 70 fois supérieure à la valeur du module visqueux $G'' \simeq 15 \text{ Pa}$. Dans le régime linéaire, cette émulsion apparaît donc beaucoup plus « dure » que l'émulsion étudiée par DLS dans le paragraphe 4.2 (pour laquelle $G'/G'' \sim 5$). Une contrainte plus importante (15 Pa *vs.* 4 Pa) doit lui être appliquée pour que des réarrangements irréversibles aient lieu. En sortie du domaine linéaire, pour $\sigma = 15\text{--}60 \text{ Pa}$, le module visqueux G'' augmente jusqu'à atteindre un maximum de 300 Pa, tandis que le module élastique amorce une légère diminution : l'émulsion subit des réarrangements irréversibles. À partir de $\sigma = 60 \text{ Pa}$, les modules viscoélastiques « chutent » brusquement, et le module visqueux G'' devient supérieur au module élastique G' , indiquant la mise en écoulement de l'émulsion. Le comportement de cet échantillon en rhéologie linéaire est donc caractérisé par une mise en écoulement beaucoup plus « rapide » que dans le système étudié par DLS. Comme précédemment, on peut attribuer l'évolution des modules visco-

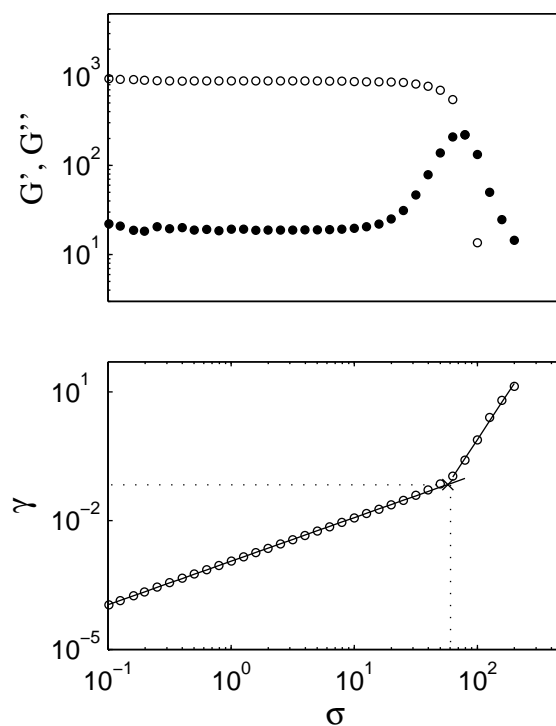


FIG. 4.19 – Rhéologie linéaire en balayage de contrainte enregistrée dans l'émulsion concentrée huile de Ricin dans eau stabilisée par 8% de SDS. La fréquence appliquée est de 1 Hz. (a) Modules de conservation G' (○) et de perte G'' (●) en fonction de la contrainte. (b) Déformation enregistrée en fonction de la contrainte. Les contraintes et déformation seuil $\sigma_0 = 58$ Pa et $\gamma_0 = 7\%$ correspondent à la rupture de pente.

élastiques entre $\sigma = 15$ et 60 Pa à la destruction des « liens » attractifs entre gouttelettes voisines [87]. Dès que ces liens sont rompus, la contrainte supportée par l'émulsion est suffisante pour qu'elle commence à couler [87].

La déformation mesurée est tracée sur la figure 4.19(b) en fonction de la contrainte. On constate que la sortie du régime linéaire est caractérisée par une rupture de pente beaucoup plus nette que dans le cas de l'émulsion étudiée par DLS, ce qui montre à nouveau que la mise en écoulement n'est pas progressive dans cette émulsion. Les coordonnées de ce point définissent la contrainte et la déformation seuil de cette émulsion $\sigma_0 = 58 \pm 5$ Pa et $\gamma_0 = 7 \pm 1$ %.

Rhéologie non linéaire

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Procédure	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
0,5	Saut	13300	500	26-27
1	Saut	10850	308	35-36
1,2	Saut	13080	335	35-36
1,5	Saut	12130	553	22
1,8	Saut	4242	190	22
2	Saut	13000	142	18-19
5	Paliers de $\dot{\gamma}$	630	42	13-14
10	Paliers de $\dot{\gamma}$	1080	98	10-11
20	Paliers de $\dot{\gamma}$	630	69	8-9
50	Paliers de $\dot{\gamma}$	975	72	8-9
100	Paliers de $\dot{\gamma}$	745	88	7-8
200	Paliers de $\dot{\gamma}$	640	81	7-8
σ (Pa)	Procédure	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
60	Saut	10860	408	26-27
65	Saut	21720	500	26-27
75	Saut	10400	405	35-36
80	Saut	19080	841	19-20
85	Saut	10940	309	35-36
90	Saut	12670	361	35-36

TAB. 4.2 – Procédures expérimentales à cisaillement et contrainte imposés appliquée à l'émulsion floculée étudiée par vélocimétrie ultrasonore.

Nous décrivons dans ce paragraphe les données rhéologiques non linéaires enregistrées sur notre échantillon simultanément aux profils de vitesse, en géométrie de Couette lisse ($R_1 = 24$ mm s⁻¹, $e = 1$ mm). Deux procédures rhéologiques distinctes sont appliquées, et résumées dans le tableau 4.2 :

- Pour $\dot{\gamma} \geq 5$ s⁻¹, la procédure choisie consiste à appliquer des paliers de cisaillement croissants de durée comprise entre 600 s et 1000 s à un même échantillon. Les réponses

rhéologiques de la contrainte sont représentées figure 4.20. La contrainte diminue de moins de 1,5 % de sa valeur initiale sur l'intervalle temporel considéré. La courbe rhéologique représentée figure 4.21 et obtenue en moyennant la contrainte sur les 100 dernières secondes de chaque pas décrit donc des états stationnaires.

- Ces mesures sont complétées par des données enregistrées au voisinage de la contrainte seuil. Près du seuil, la procédure rhéologique utilisée consiste à appliquer des sauts de contrainte ou de cisaillement à un échantillon chargé juste avant l'expérience (voir le tableau 4.2). Un nouvel échantillon est chargé avant chaque saut de cisaillement ou de contrainte, et aucun pré-cisaillement ne lui est appliqué. Le comportement transitoire de l'émulsion peut ainsi être mis en évidence. La figure 4.22 présente les relaxations de la variable rhéologique mesurée après des sauts de cisaillement (a) et de contrainte (b) près du seuil d'écoulement. Les relaxations enregistrées sont particulièrement importantes : la contrainte diminue de 20 % de sa valeur initiale pour les cisaillements appliqués $\dot{\gamma} \leq 1 \text{ s}^{-1}$, tandis que l'augmentation de la réponse en cisaillement peut atteindre 75 % après des sauts de contrainte. À l'issue d'une période de 10000 s, l'état stationnaire n'est dans certains cas pas atteint. Les moyennes des réponses rhéologiques enregistrées sur les 100 dernières secondes de chaque expérience sont représentées en fonction des variables rhéologiques appliquées sur la figure 4.21 (\triangle et \blacktriangle).

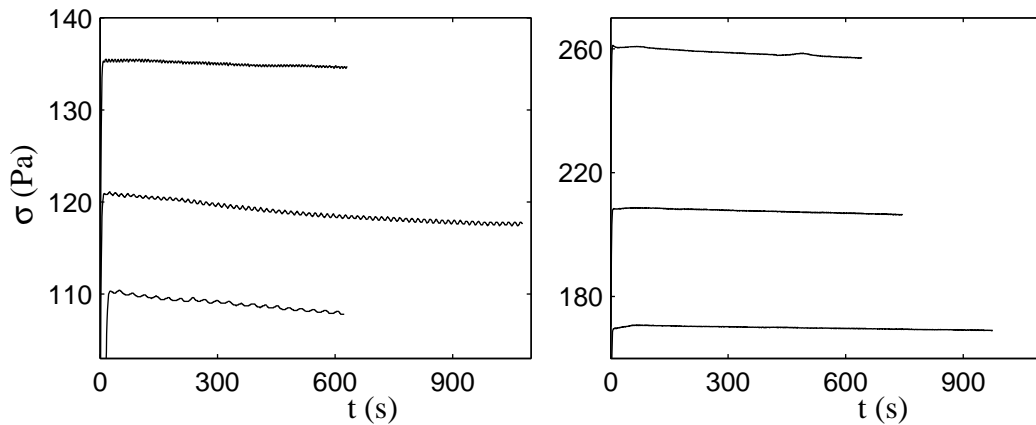


FIG. 4.20 – Réponses temporelles $\sigma(t)$ enregistrées pendant l'application de paliers de cisaillements croissants sur un même échantillon à $\dot{\gamma} =$ (a) 5, 10, 20 et (b) 50, 100 et 200 s^{-1} .

Comme dans le cas de l'émulsion étudiée par DLS en mode hétérodyne, la courbe rhéologique globale (symboles \blacktriangle et \triangle) est bien ajustée par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ (en pointillés sur la figure) et ne permet pas de mettre en évidence le seuil d'écoulement de cette émulsion concentrée [98, 97, 78, 77]. Ces données révèlent également une mise à l'équilibre très lente du système au voisinage du seuil. Dans la suite, nous étudions tout d'abord le comportement local de l'émulsion près de l'état stationnaire. Nous montrons en

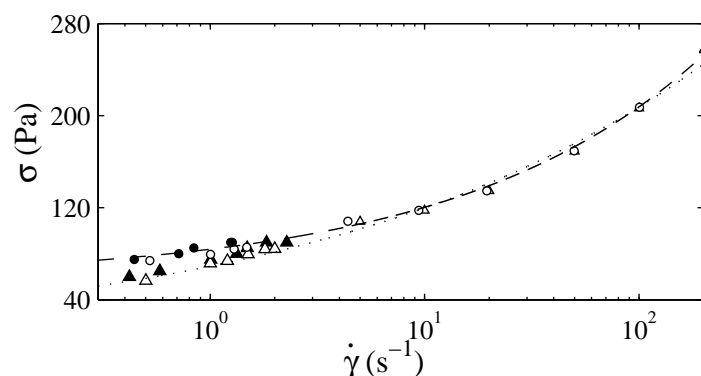


FIG. 4.21 – Courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ de l'émulsion formulée avec 8 % de SDS, obtenue en moyennant les données rhéologiques globales sur les 100 dernières secondes de chaque palier. Les symboles \blacktriangle et \triangle correspondent aux données enregistrées respectivement à contrainte et à cisaillement imposés. La ligne en pointillés est le meilleur ajustement de l'ensemble des données obtenues à cisaillement imposé avec une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ où $A = 69 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-0,24}$ et $n = 0,24$. Les symboles \bullet et \circ sont les données corrigées du glissement respectivement à contrainte et à cisaillement imposés. La ligne hachurée est donnée par la loi $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n$ avec $\sigma_0 = 58 \text{ Pa}$, $A = 26 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-0,38}$ et $n = 0,38$.

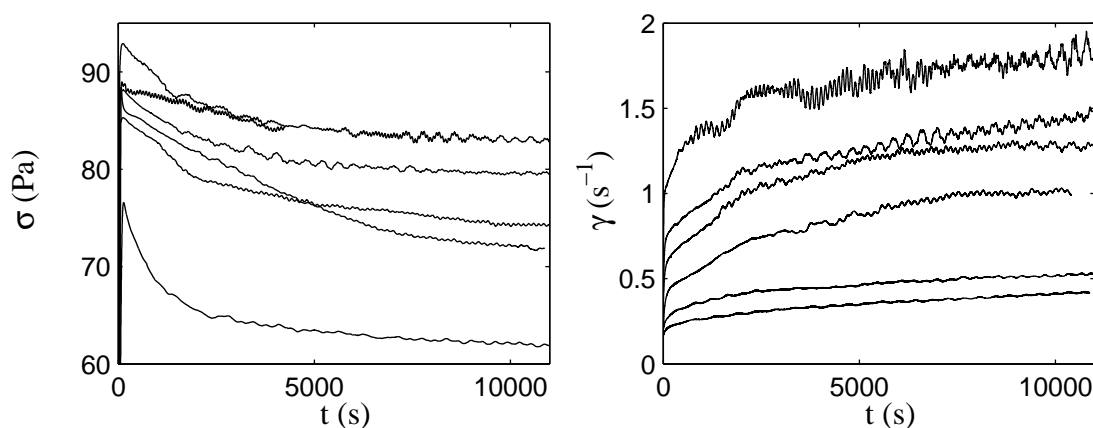


FIG. 4.22 – Réponses rhéologiques enregistrées après des sauts de contrainte et de cisaillement dans l'émulsion formulée avec 8 % de SDS. (a) Réponses temporelles de la contrainte après des sauts de cisaillement de (de bas en haut) 0 à $0,5 \text{ s}^{-1}$, 1 s^{-1} , $1,2 \text{ s}^{-1}$, $1,5 \text{ s}^{-1}$ et 2 s^{-1} . (b) Réponses temporelles du cisaillement après des sauts de contrainte de (de bas en haut) 0 à 60 Pa, 65 Pa, 75 Pa, 80 Pa, 85 Pa et 90 Pa.

particulier que le comportement rhéologique local de ce système présente des différences importantes par rapport au système eau/glycérol/silicone. Nous nous intéressons ensuite au comportement transitoire du système, qui est bien capturé grâce à la bonne résolution temporelle de la technique de vélocimétrie ultrasonore.

4.3.2 Description de l'écoulement aux temps longs

Profils de vitesse

Les figures 4.23 et 4.24 présentent des profils de vitesse moyens enregistrés à cisaillement et à contrainte imposée.

Près du seuil, les relaxations des réponses rhéologiques sont lentes ; les profils de vitesse sont donc moyennés à la fin de la période d'enregistrement sur un intervalle de temps de 100 s, ce qui correspond à environ 5 profils de vitesse (un profil est enregistré dans ce cas en 20 à 30 s). On notera que ces profils ne correspondent pas tous à des états stationnaires puisque dans certains cas les variables rhéologiques enregistrées continuent à diminuer à l'issue des expériences. Les deux profils représentés sur la figure 4.23(b) à 1 s^{-1} sont obtenus après deux expériences successives menées sur deux échantillons différents de la même émulsion. Ils démontrent que les caractéristiques générales des écoulements observées sont reproductibles, même si les vitesses de glissement diffèrent.

Les données ultrasonores obtenues à haut cisaillement en appliquant des paliers de cisaillement croissants (pour $\dot{\gamma} \geq 5 \text{ s}^{-1}$) sont enregistrées environ toutes les 10 s. Les réponses rhéologiques de la contrainte correspondantes relaxent peu ; le système atteint un état d'équilibre rapidement. Les profils de vitesse sont pour ces données moyennés sur toute la durée du palier, c'est à dire sur 40 à 100 profils de vitesse. Les barres d'erreur montrent que le champ de vitesse est stationnaire.

L'évolution moyenne de l'écoulement est très similaire pour les deux variables imposées. Elle peut être résumée comme suit :

- Lorsque la variable rhéologique imposée est suffisamment faible (voir les figures 4.23(a) et 4.24(a)), du glissement apparent important est détecté au voisinage des deux parois, si bien que l'émulsion n'est pas cisailée excepté pour une petite zone localisée au voisinage du stator. Dans cette zone, une bande d'épaisseur variant entre 100 et 200 μm supportant un cisaillement d'environ 1 s^{-1} est détectée. Cette bande coexiste avec une zone à cisaillement nul localisée au centre de l'entrefer.
- Lorsque l'on s'éloigne du seuil d'écoulement, une bande cisailée est nucléée au voisinage du rotor puis croît à mesure que l'on augmente la valeur de la variable imposée (voir les figures 4.23(b), (c) et (d) et 4.24(b), (c), (d), (e) et (f)). Notons que le terme de rotation solide $v_2(R_1 + x)/R_2$ n'a pas d'influence sur la forme des profils de vitesse, comme c'était le cas dans la section précédente : le cisaillement local dans la bande est toujours supérieur à 1 s^{-1} , tandis que la vitesse du fluide au stator n'excède jamais $0,4 \text{ mm s}^{-1}$: on a donc $\dot{\gamma}(x) \gg v_2/R_2$. On détecte toujours une bande au stator, dont les caractéristiques varient peu avec la valeur de la variable appliquée.
- Lorsque la valeur de la variable rhéologique appliquée est suffisamment élevée, l'écou-

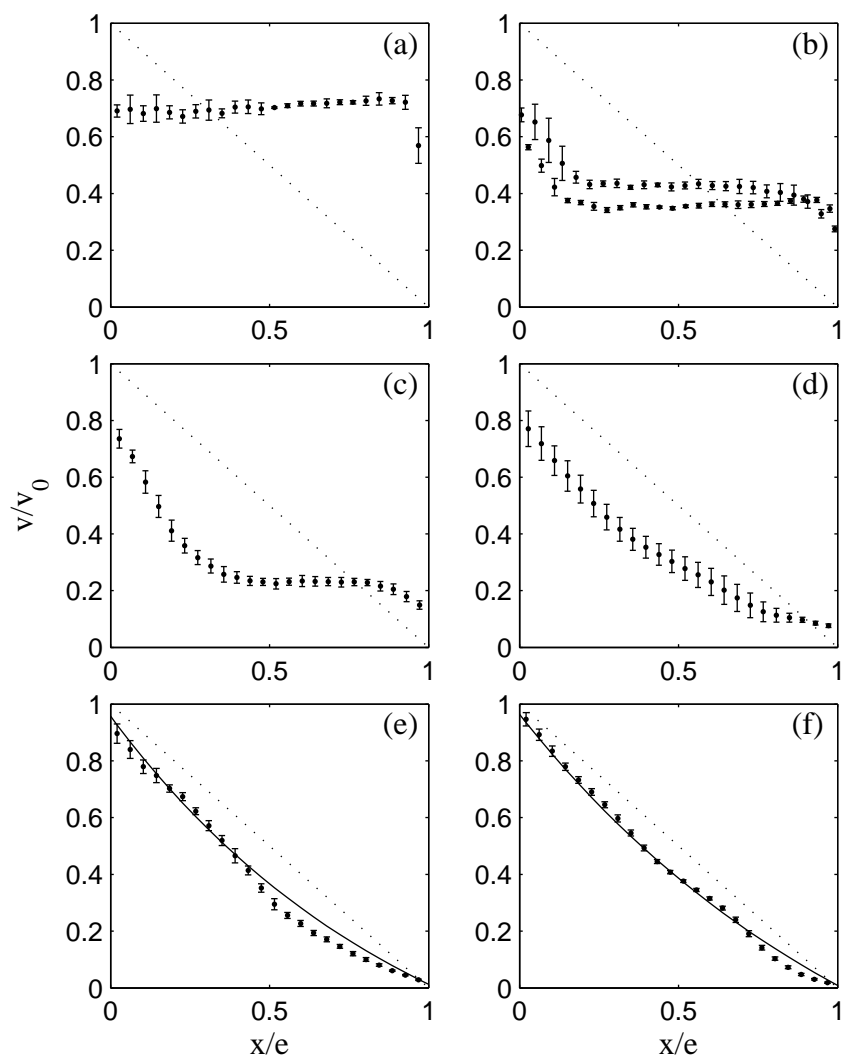


FIG. 4.23 – Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ enregistrés à $\dot{\gamma} = 0,5$ (a) ; 1 (b) ; 1,5 (c) ; 2 (d) ; 5 (e) et $20 s^{-1}$ (f) et normalisés par la vitesse du rotor v_0 . Les données sont moyennées sur les 100 dernières secondes de la période d'enregistrement des données ultrasonores, et les barres d'erreur sont les déviations standards correspondantes. La ligne en pointillés est le profil de vitesse théorique d'un fluide newtonien ne glissant pas aux parois. Les lignes en trait plein sont les meilleurs ajustements obtenus à $\dot{\gamma} = 5$ et $20 s^{-1}$ pour un comportement en loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec respectivement $A = 96 Pa.s^{-0,078}$; $n = 0,078$ et $A = 103 Pa.s^{-0,093}$; $n = 0,093$.

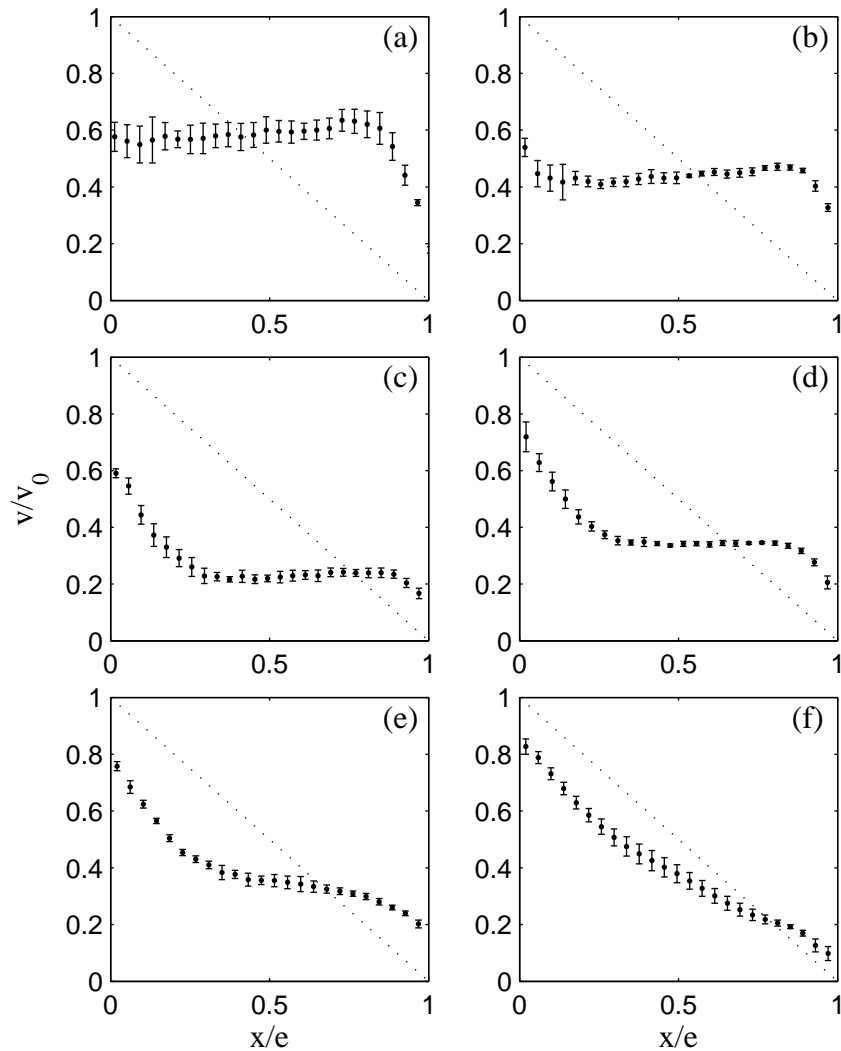


FIG. 4.24 – Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ enregistrés après des sauts de contrainte de 0 à $\sigma = 60$ Pa (a) ; 65 Pa (b) ; 75 Pa (c) ; 80 Pa (d) ; 85 Pa (e) et 90 Pa (f) et normalisés par la vitesse du rotor v_0 . Les données normalisées sont moyennées sur les 100 dernières secondes de la période d'enregistrement des données ultrasonores, et les barres d'erreur sont les déviations standards correspondantes. La ligne en pointillés est le profil de vitesse théorique attendu pour un fluide newtonien ne glissant pas aux parois.

lement dans le volume de l'émulsion est homogène, et le glissement aux parois finit par disparaître (figures 4.23(e) et (f)). La bande fortement cisailée au stator disparaît. Les profils de vitesse présentent de plus une courbure importante par rapport aux profils newtoniens.

Étude du glissement

Les vitesses du fluide près des parois $v_1(t)$ et $v_2(t)$ sont déduites des profils de vitesse individuels $v(x, t)$ par extrapolation linéaire. Pour cela, chaque profil $v(x, t)$ est ajusté par une droite sur 5 points ($200 \mu\text{m}$) au voisinage du rotor. Au voisinage du stator, les ajustements sont réalisés sur 2 points ($100 \mu\text{m}$) en présence de la bande très cisailée, et sur 5 points ($200 \mu\text{m}$) pour les données enregistrées à haut cisaillement, lorsque la bande a définitivement disparu. Les vitesses de glissement sont alors définies pour chaque profil $v(x, t)$ enregistré à partir des équations :

$$\begin{aligned} v_{s1}(t) &= v_0(t) - v_1(t) \\ v_{s2}(t) &= v_2(t). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Dans la suite nous présentons les vitesses de glissement moyennées sur les 100 dernières secondes de la période d'enregistrement des profils. Ces données décrivent l'évolution du glissement pour les profils de vitesse représentés figures 4.23 et 4.24. Les vitesses de glissement ainsi obtenues sont représentées en fonction des variables rhéologiques moyennées sur le même intervalle temporel. Les barres d'erreur sur les figures sont les déviations standards correspondantes.

La figure 4.25 présente les vitesses de glissements relatives au rotor v_{s1}/v_0 et au stator v_{s2}/v_0 en fonction du taux de cisaillement et de la contrainte. Le glissement relatif atteint 50 % de la vitesse du rotor pour les cisaillements et contraintes les plus faibles puis devient négligeable à partir de $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$. Ce résultat est similaire à celui obtenu sur d'autres systèmes [78, 77, 98, 97]. Comme nous l'avons déjà mis en évidence sur les profils de vitesse moyens, l'émulsion ne glisse pratiquement pas à haut cisaillement. Nous nous concentrons donc dans la suite sur les vitesses de glissement dans l'intervalle de contrainte $\sigma = 50\text{--}120 \text{ Pa}$.

Comme dans la section précédente, on trace les lois de glissement $v_{si} = f(\sigma_i)$ (où $i = (1, 2)$ désignent respectivement les positions du rotor et du stator) pour les données à contrainte et à cisaillement imposés. Contrairement au cas de l'émulsion étudiée par DLS en mode hétérodyne, les lois de glissement ne décrivent pas une courbe maîtresse en σ^2 . On constate en effet que les vitesses de glissement, et donc l'épaisseur des films, semblent indépendantes de la contrainte à la paroi.

Les vitesses de glissement au rotor et au stator sont du même ordre de grandeur sur la gamme de contraintes explorées : le glissement est symétrique, et les épaisseurs de lubrification correspondantes se situent entre 20 et 60 nm. On note également que les données enregistrées à cisaillement et à contrainte imposée sont comparables : le glissement aux parois dans ce système semble donc indépendant de la variable imposée.

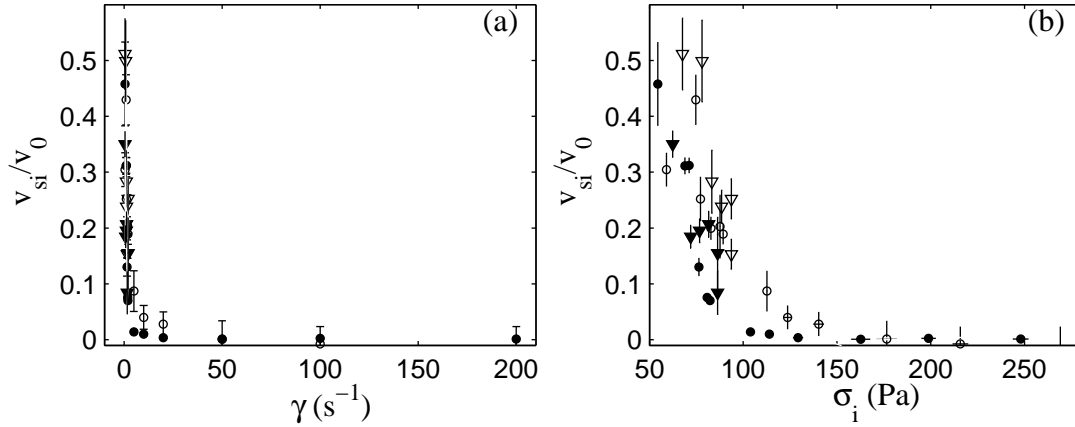


FIG. 4.25 – Glissement relatif aux parois dans l’émulsion formulée avec 8% de SDS. (a) Vitesses de glissement au rotor (symboles vides) et au stator (symboles pleins) normalisées par la vitesse du rotor en fonction du cisaillement au rotor. (b) Vitesses de glissement normalisées par la vitesse du rotor en fonction de la contrainte : v_{s1}/v_0 en fonction de σ_1 au rotor (symboles vides) et v_{s2}/v_0 en fonction de σ_2 au stator (symboles pleins). Les cercles (\circ et \bullet) et les triangles (∇ et \blacktriangledown) correspondent respectivement aux données enregistrées à cisaillement et à contrainte imposés.

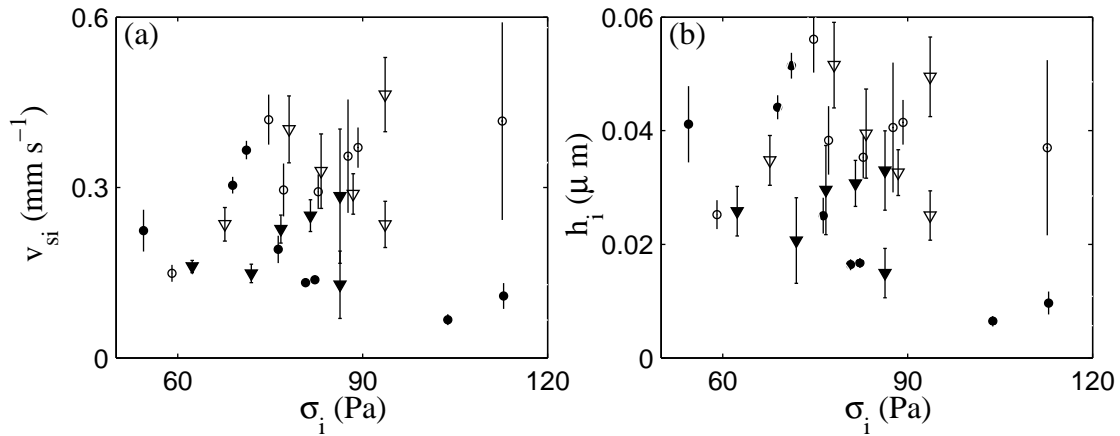


FIG. 4.26 – Glissement aux parois dans l’émulsion formulée avec 8% de SDS. (a) Vitesses de glissement en fonction de la contrainte : v_{s1} en fonction de σ_1 au rotor (symboles vides) et v_{s2} en fonction de σ_2 au stator (symboles pleins). (b) Épaisseur des films de lubrification en fonction de la contrainte : h_1 en fonction de σ_1 au rotor (symboles vides) et h_2 en fonction de σ_2 au stator (symboles pleins). Les cercles (\circ et \bullet) et les triangles (∇ et \blacktriangledown) correspondent respectivement aux données enregistrées à cisaillement et à contrainte imposés.

Ces données permettent de définir le « cisaillement effectif » $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}$ en enlevant la contribution du glissement aux parois selon :

$$\dot{\gamma}_{\text{vrai}} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1 + R_2} \frac{v_1 - \frac{R_1}{R_2} v_2}{R_1 e}. \quad (4.22)$$

La courbe d'écoulement « vraie » $\sigma = f(\dot{\gamma}_{\text{vrai}})$ est superposée aux données rhéologiques globales sur la figure 4.21 (○ et ●). Cette courbe met en évidence l'existence d'une contrainte seuil dans l'émulsion concentrée $\sigma_0 \approx 58$ Pa : pour $\sigma < \sigma_0$, le cisaillement vrai $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}$ supporté par l'émulsion est nul. Comme dans le cas de l'émulsion étudiée par DLS, le seuil d'écoulement est « masqué » par la présence de glissement aux parois : en dessous du seuil d'écoulement de l'émulsion, le rhéomètre détecte un cisaillement non nul qui correspond au cisaillement supporté par les films de glissement.

Rhéologie locale

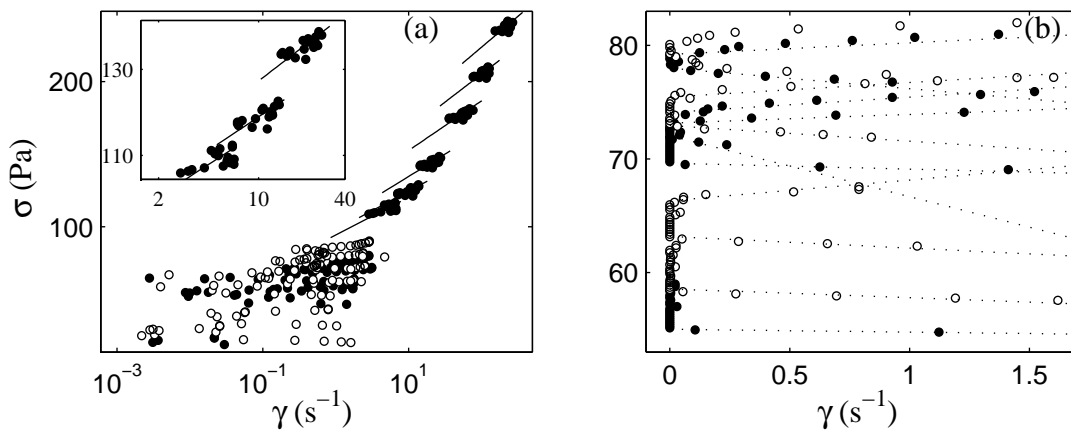


FIG. 4.27 – (a) Représentation logarithmique de la courbe d'écoulement locale $\sigma(x) = f(\dot{\gamma}(x))$ obtenue à partir des données enregistrées à contrainte imposée (●) et à cisaillement imposé (○). Les lignes continues correspondent aux ajustements des profils expérimentaux par une loi de puissance. L'insert est un zoom de la courbe d'écoulement locale sur $\dot{\gamma} = 1, 5\text{--}40$ s^{-1} . (b) Courbe d'écoulement locale au voisinage du seuil d'écoulement. L'existence d'une branche à cisaillement nul est ici bien mise en évidence. Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux qui mettent en évidence l'existence de « branches fluides » coexistant avec une branche à $\dot{\gamma} = 0$ s^{-1} .

Comme dans le paragraphe précédent, les données rhéologiques locales $\sigma(x)$ et $\dot{\gamma}(x)$ sont déduites des profils de vitesse moyens présentés précédemment figure 4.9 à partir des équations 4.10 et 4.14. La courbe rhéologique locale présentée figure 4.27 décrit donc des états stationnaires loin du seuil. Près du seuil, en revanche, l'état stationnaire n'est pas

toujours atteint. Dans la suite nous décrivons tout d'abord le comportement rhéologique local particulier de cette émulsion près du seuil d'écoulement avant d'analyser plus en détail l'évolution de la courbe d'écoulement locale aux hauts cisaillement.

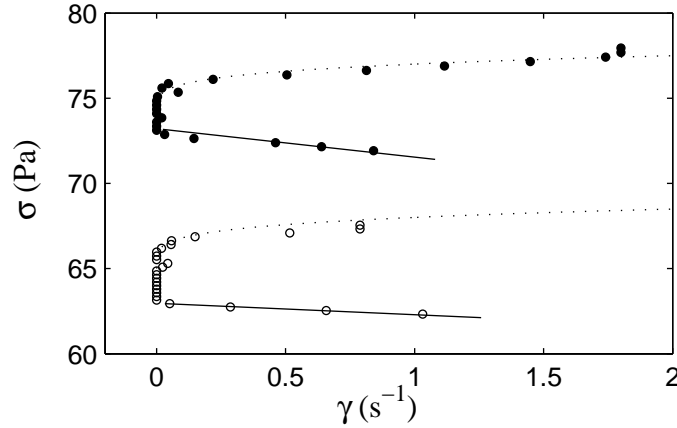


FIG. 4.28 – Courbe d'écoulement locale $\sigma(x) = f(\dot{\gamma}(x))$ obtenue à partir des profils de vitesse enregistrés après des sauts de contrainte de 0 à 65 Pa (\circ) et 75 Pa (\bullet). Les lignes en pointillés sont données par $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n$ avec $A = 3 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0,22}$, $n = 0,22$ et respectivement $\sigma_0 = 65$ et 74 Pa . Les lignes en trait plein sont des guides pour les yeux.

Comportement rhéologique local pour $\dot{\gamma} \leq 5 \text{ s}^{-1}$ La courbe d'écoulement locale est caractérisée par l'existence d'une branche à cisaillement nul, bien mise en évidence sur la figure 4.27(b) mais qui n'apparaît pas sur la représentation logarithmique figure 4.27(a).

Pour les plus faibles contraintes, la figure 4.27(b) met en évidence un comportement rhéologique compliqué qui ne peut être décrit par une loi rhéologique simple. La difficulté d'analyse de ces données repose sur deux points :

- les profils de vitesse mettent tout d'abord en évidence la présence d'une bande fluide au voisinage du stator, ce qui est inattendu puisque la contrainte locale y est minimale par rapport au reste de l'entrefer. Le comportement rhéologique local correspondant, déduit de deux profils de vitesse enregistrés à $\sigma = 65$ et 75 Pa , est représenté sur la figure 4.28. Pour chaque contrainte appliquée, le comportement rhéologique local de l'émulsion est caractérisé par deux « branches fluides » (indiquées par des pointillés et des lignes pleines sur la figure) correspondant aux bandes cisailées près des parois, qui coexistent avec une zone à cisaillement nul.
- comme la figure 4.28 le met bien en évidence, à mesure que l'on augmente la valeur de la variable rhéologique appliquée, les « branches fluides » sont décalées vers les plus hautes contraintes (voir également la figure 4.27(b)).

On peut penser que l'apparition d'une bande fortement cisailée près du stator est liée à une modification structurale favorisant une « fluidification » de l'échantillon dans cette

zone où la contrainte est minimale. Une telle modification structurale pourrait par exemple être liée à une diminution locale de la concentration en gouttelettes près du stator. Nous reviendrons sur les causes possibles d'un tel effet dans une discussion à la fin de cette section.

D'autre part, comme nous l'avons montré dans le paragraphe 4.2.2, dans un fluide à seuil, l'inhomogénéité de la contrainte en géométrie de Couette peut avoir pour conséquence l'apparition d'une bande fluide près du rotor coexistant avec une zone non cisailée. On peut par ailleurs montrer que le comportement rhéologique local de l'émulsion est bien ajusté par une loi de type Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n$ au voisinage du rotor (voir les pointillés sur la figure 4.28). Toutefois nos données montrent que les paramètres d'un tel ajustement dépendent de la valeur de la variable rhéologique imposée ; en particulier, le seuil d'écoulement σ_0 augmente avec la contrainte globale σ . Rappelons cependant que ces données sont toutes enregistrées en suivant une procédure en saut de contrainte ou de cisaillement sur un échantillon chargé avant chaque expérience (tableau 4.2) : ce résultat pourrait donc être une conséquence de l'influence du chargement de l'émulsion dans la cellule de Couette. De plus, l'état stationnaire n'est pas toujours atteint à l'issue de ces expériences (voir la figure 4.22).

Comportement rhéologique local pour $\dot{\gamma} > 5 \text{ s}^{-1}$ Comme dans le paragraphe 4.2.2, nous avons tenté d'ajuster la courbe d'écoulement locale par la loi d'Herschel-Bulkley donnée par l'équation 4.15. Les profils théoriques calculés à partir des paramètres déduits du meilleur ajustement obtenu pour $\dot{\gamma} > 5 \text{ s}^{-1}$ ne sont pas en bon accord avec les données expérimentales. Dans cette gamme de cisaillement, nous ne sommes pas parvenus à décrire les profils expérimentaux par une unique relation : le comportement rhéologique local de l'échantillon dépend de la contrainte appliquée.

Afin de mettre en évidence ce phénomène, nous avons choisi d'ajuster les profils de vitesse expérimentaux par une loi de puissance (à hauts cisaillements, on s'attend en effet à ce que la loi d'Herschel-Bulkley soit confondue avec une loi de puissance, voir la figure 4.12(b)).

Le profil de vitesse théorique attendu pour un fluide à loi du puissance $\sigma(x) = A\dot{\gamma}(x)^n$ est calculé à partir des équations 4.10, 4.14 :

$$v(x) = v_2 \frac{R_1 + x}{R_2} + (R_1 + x) \frac{n}{2} \left[\frac{\sigma_1}{A} \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \right]^{1/n} \left[\left(\frac{R_2}{R_1 + x} \right)^{2/n} - 1 \right]. \quad (4.23)$$

Pour $x = 0$, on obtient une relation entre les vitesses du fluide au rotor et au stator :

$$v_1 = v_2 \frac{R_1}{R_2} + \frac{n}{2} R_1 \left(\frac{\sigma_1}{A} \right)^{1/n} \left[1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^{2/n} \right]. \quad (4.24)$$

ce qui nous permet de définir le profil de vitesse normalisé selon $v_n(x) = (v(x) - v_2) / (v_1 - v_2)$:

$$v_n(x) \simeq \left(1 + \frac{x}{R_1}\right) \frac{(R_2/(R_1 + x))^{2/n} - 1}{(R_2/R_1)^{2/n} - 1}. \quad (4.25)$$

Notons que cette équation est seulement une approximation à cause du terme de rotation solide $v_2(R_1 + x)/R_2$. Elle est valable dans le cas où $v_2/R_2 \ll \dot{\gamma}(x)$ en tout point x de l'entrefer. Comme $\dot{\gamma}(x) \simeq (v_1 - v_2)/e$ et $R_2 = 25e$, cela reste vrai tant que $v_2 \ll 25(v_1 - v_2)$, ce qui est très bien vérifié pour les profils enregistrés à $\dot{\gamma} \geq 5 \text{ s}^{-1}$.

Lorsque l'on normalise les profils de vitesse entre v_1 et v_2 , ôtant ainsi les contributions du glissement aux parois, le seul paramètre libre est le coefficient n . Lorsque n est inférieur à 0,6, c'est à dire lorsque l'émulsion est suffisamment rhéofluidifiante, les profils de vitesse présentent une courbure significative. Cet effet découle en fait de la non uniformité de la contrainte dans l'entrefer, associée au caractère rhéofluidifiant de l'émulsion. Pour chaque cisaillement appliqué, le profil expérimental est d'abord normalisé et ajusté par l'équation 4.25 ce qui permet de définir un coefficient de rhéofluidification n . Les profils expérimentaux « bruts » sont ensuite ajustés par l'équation 4.23 dans laquelle on fixe n à la valeur déterminée précédemment. Le seul paramètre libre de cette équation est alors le préfacteur A . Les ajustements des vitesses obtenus pour des cisaillements appliqués $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ sont représentés en trait plein sur la figure 4.23.

$\dot{\gamma} (\text{s}^{-1})$	$A (\text{Pa.s}^n)$	n
5	96	0,078
10	98	0,081
20	103	0,093
50	114	0,103
100	121	0,116
200	131	0,128

TAB. 4.3 – Paramètres A et n des ajustements des profils de vitesse par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$.

Sur la figure 4.27, les lignes correspondent aux meilleurs ajustements des profils de vitesse expérimentaux pour $\dot{\gamma} > 5 \text{ s}^{-1}$ par une loi de puissance obtenus pour chaque cisaillement appliqué $\dot{\gamma} \geq 5 \text{ s}^{-1}$. Il apparaît clairement sur la figure que les ajustements ne décrivent pas une unique courbe rhéologique : pour chaque variable appliquée, il existe une relation $\sigma(x) = f(\dot{\gamma}(x))$ spécifique décrivant le comportement rhéologique local de l'émulsion. Les paramètres de la loi de puissance varient de $n = 0,08$ à $n = 0,13$ et de $A = 96$ à $A = 130 \text{ Pa.s}^n$ entre les cisaillements appliqués $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$ (voir le tableau 4.3). Notons que l'ajout d'une contrainte seuil ne permet pas de retrouver une loi rhéologique unique pour tous les cisaillements explorés : les paramètres d'ajustement par la loi d'Herschel-Bulkley $\sigma(x) = \sigma_0 + A\dot{\gamma}(x)^n$ dépendent également du cisaillement appliqué.

Ce résultat suggère que la microstructure de l'échantillon est modifiée sous écoulement, ce qui induit une variation de la loi rhéologique de l'émulsion avec la contrainte appliquée. Nous reviendrons sur les différentes origines possibles de ce changement microstructural à la fin de cette section.

Afin de mieux saisir la complexité du comportement local de l'écoulement près du seuil, nous étudions dans la suite le comportement transitoire de l'émulsion concentrée.

4.3.3 Description du comportement transitoire

Nous détaillons ici les transitoires enregistrés près du seuil d'écoulement à cisaillement puis à contrainte imposée simultanément à l'enregistrement des réponses rhéologique présentées figure 4.22. Comme dans le chapitre 3, certaines expériences sont résumées sous forme de diagrammes spatio-temporels des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x, t)$. Rappelons que les cisaillements locaux sont obtenus par dérivation des profils de vitesse individuels $v(x, t)$ selon :

$$\dot{\gamma}(x, t) = -(R_1 + x) \frac{\partial}{\partial x} \frac{v(x, t)}{R_1 + x}. \quad (4.26)$$

Les données ainsi obtenues sont codées selon une échelle linéaire de gris et représentées en fonction de x et de t .

Description des transitoires enregistrés à cisaillement imposé

Pour chaque expérience présentée dans ce paragraphe nous vérifions bien que la boucle de rétroaction du rhéomètre est efficace et permet d'imposer à tout instant le cisaillement requis dans l'échantillon.

Saut de cisaillement de 0 à 0,5 s⁻¹ Après un saut de cisaillement de 0 à 0,5 s⁻¹ appliqué sur l'émulsion initialement au repos, l'échantillon n'est pas cisillée en volume pour $x = 0-0,9$ mm. Une évolution lente de l'écoulement caractérisée par l'augmentation de la vitesse de rotation solide de l'émulsion dans la zone non cisillée est détectée au cours du temps. Le transitoire peut être décrit comme suit :

- Pendant les 100 premières secondes de l'expérience, une bande d'épaisseur 100 μm et supportant un cisaillement d'environ 2 s⁻¹ est nucléée au voisinage du stator. Elle sera détectée jusqu'à la fin de l'expérience.
- Pendant les 6000 premières secondes de l'expérience, une zone cisillée à 0,5 s⁻¹ près du rotor, d'épaisseur 50 μm , apparaît par intermittence. Cette bande au rotor apparaît sur le profil moyen enregistré sur l'intervalle $t = 0-2000$ s (symboles \circ sur la figure 4.29(a)).
- Au cours de l'expérience, une augmentation de la vitesse moyenne de l'échantillon en volume est observée. Cette augmentation est caractérisée par la diminution du glissement au rotor et l'augmentation du glissement au stator.

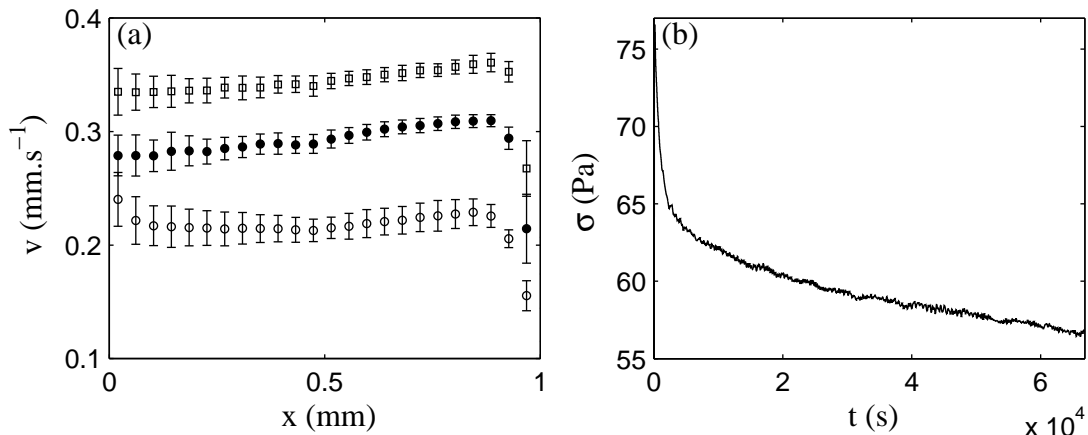


FIG. 4.29 – (a) Évolution de l'écoulement après un saut de cisaillement de 0 à $0,5 \text{ s}^{-1}$ dans l'émulsion formulée avec 8 % de SDS. Les profils de vitesse sont moyennés sur les intervalles $t = 0\text{--}2000 \text{ s}$ (\circ), $t = 10000\text{--}13000 \text{ s}$ (\bullet) et $t = 60000\text{--}66700 \text{ s}$ (\square). (b) Réponse rhéologique de la contrainte $\sigma(t)$ enregistrée simultanément aux profils de vitesse.

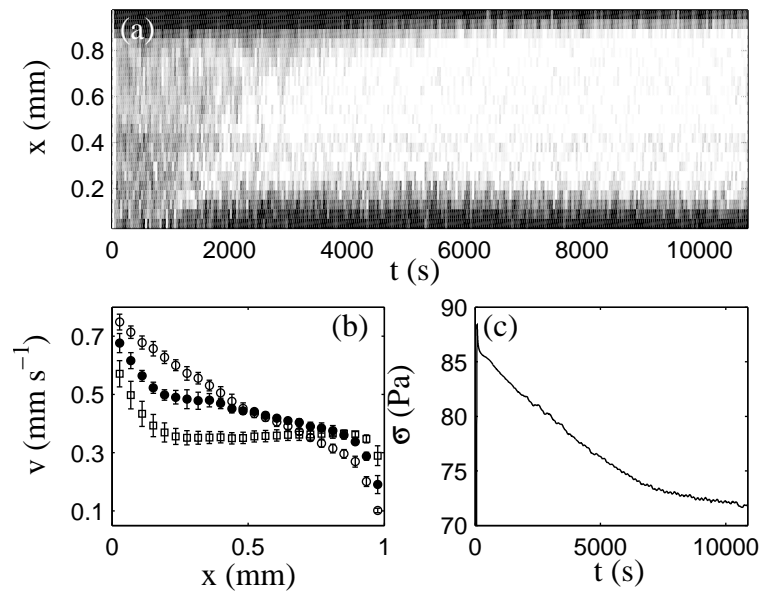


FIG. 4.30 – Évolution de l'écoulement après un saut de cisaillement de 0 à 1 s^{-1} dans l'émulsion formulée avec 8 % de SDS. (a) Diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x, t)$. Une échelle linéaire de gris est utilisée : blanc et noir correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 1,5 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse moyennés sur les intervalles $t = 0\text{--}500 \text{ s}$ (\circ), $t = 1700\text{--}1900 \text{ s}$ (\bullet) et $t = 3000\text{--}13000 \text{ s}$ (\square). (c) Réponse rhéologique de la contrainte $\sigma(t)$ enregistrée simultanément aux profils de vitesse.

Saut de cisaillement de 0 à 1 s⁻¹ Après un saut de cisaillement de 0 à 1 s⁻¹ appliqué sur l'émulsion initialement au repos, une bande fortement cisailée, similaire à celle détectée à 0,5 s⁻¹, apparaît au stator, tandis que le reste de l'échantillon supporte un cisaillement inférieur de l'ordre de 0,5 s⁻¹. L'évolution du transitoire est caractérisée par une diminution du cisaillement supporté par l'échantillon au milieu de l'entrefer simultanée à une augmentation du cisaillement près du rotor. Une description détaillée du transitoire est présentée ici :

- Une bande d'épaisseur 130 μm supportant un cisaillement de 2 s⁻¹ est nucléée au voisinage du stator pendant les 70 premières secondes de l'expérience, tandis que l'échantillon localisé dans l'intervalle $x = 0-0,9$ mm supporte un cisaillement homogène de 0,5 s⁻¹. Notons que l'émulsion glisse aux parois, avec une vitesse de glissement $v_{s1} = 0,25$ mm s⁻¹ au rotor et $v_{s2} = 0,05$ mm s⁻¹ au stator.
- De $t = 1200$ s à $t = 2500$ s, le cisaillement local augmente progressivement au voisinage du rotor tandis que le cisaillement supporté par l'échantillon pour $x = 0,25-0,9$ mm diminue jusqu'à atteindre une valeur nulle. À $t = 2500$ s, la bande fortement cisailée au rotor a une largeur de 200 μm et supporte un cisaillement de 1,5 s⁻¹. Ajoutons que des fluctuations importantes du champ de vitesse sont détectées dans cet intervalle temporel.
- Jusqu'à 7500 s, on note une légère augmentation des vitesses de glissement au rotor et au stator qui passent de $v_{s1} = 0,25$ mm s⁻¹ à 0,35 mm s⁻¹ au rotor, et de $v_{s2} = 0,1$ mm s⁻¹ à 0,2 mm s⁻¹ au stator. La largeur de la bande au stator passe de 130 à 70 μm entre 3500 et 7500 s. Après 7500 s, aucune évolution notable de l'écoulement n'est plus détectée. Cette observation est compatible avec la réponse rhéologique enregistrée puisque l'état stationnaire semble atteint à partir de 7500 s.

Saut de cisaillement de 0 à 1,5 s⁻¹ Le comportement de l'écoulement après un saut de 0 à 1,5 s⁻¹ est très similaire au comportement de l'émulsion après un saut de 0 à 1 s⁻¹ : l'émulsion est cisailée en volume au début de l'expérience puis le cisaillement s'annule dans une zone localisée au milieu de l'entrefer. Cette fois néanmoins, l'émulsion cesse d'abord de s'écouler au voisinage du stator puis la zone non cisailée s'étend du stator au reste de l'entrefer.

Le transitoire peut être précisément décrit comme suit :

- Juste après un saut de cisaillement de 0 à 1,5 s⁻¹, l'émulsion supporte un cisaillement homogène de 1 s⁻¹. Cette fois, aucune bande cisailée n'est détectée au stator. L'émulsion glisse aux parois avec une vitesse de glissement $v_{s1} = 0,25$ mm s⁻¹ au rotor et $v_{s2} = 0,1$ mm s⁻¹ au stator. Les vitesses de glissement augmentent jusque 0,45 mm s⁻¹ au rotor et jusque 0,2 mm s⁻¹ au stator pendant les 3000 premières secondes de l'expérience.
- À partir de 1800 s, une zone non cisailée apparaît au voisinage du stator (zone blanche au voisinage de $x = 1$ mm sur le diagramme spatio-temporel de la figure 4.31(a)). Elle s'étend ensuite peu à peu vers le milieu de l'entrefer jusque $t = 7500$ s. Simultanément, le cisaillement local dans la zone située près du rotor $x = 0-0,3$ mm

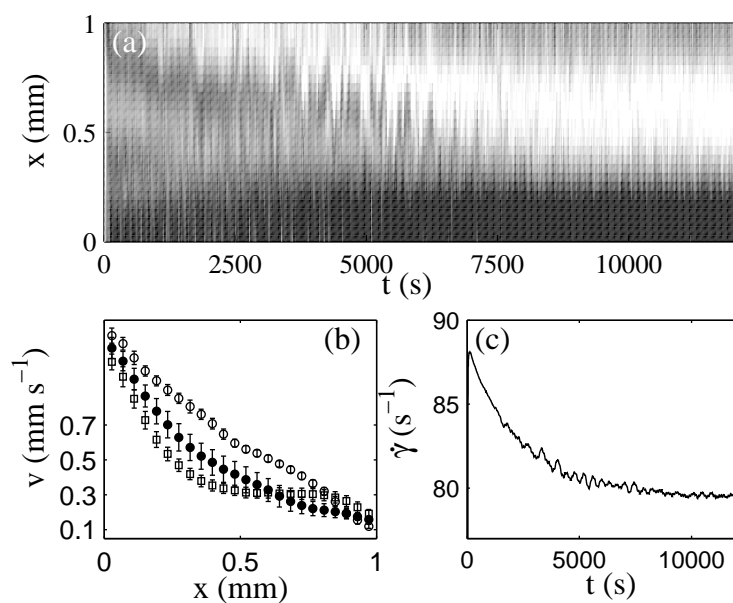


FIG. 4.31 – Évolution de l'écoulement après un saut de cisaillement de 0 à $1,5 \text{ s}^{-1}$ dans l'émulsion formulée avec 8 % de SDS. (a) Diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x, t)$. Une échelle linéaire de gris est utilisée : blanc et noir correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 2 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse moyennés sur les intervalles $t = 0-700 \text{ s}$ (\circ), $t = 3000-6000 \text{ s}$ (\bullet) et $t = 7000-13000 \text{ s}$ (\square). (c) Réponse rhéologique de la contrainte $\sigma(t)$ enregistrée simultanément aux profils de vitesse.

augmente de 1 à $2,7 \text{ s}^{-1}$. Pendant toute cette première période caractérisée par l'apparition d'une zone non cisailée au milieu de l'entrefer, il existe une dynamique importante du champ de vitesse, comme le montrent les fluctuations des cisaillements locaux sur le diagramme spatio-temporel pour $t = 3000\text{--}7000 \text{ s}$.

- Notons qu'à partir de $t = 5000 \text{ s}$, simultanément à l'extension de la zone non cisailée vers le milieu de l'entrefer, une bande d'épaisseur $150 \mu\text{m}$ et cisailée à $0,9 \text{ s}^{-1}$ apparaît près du stator. L'écoulement est alors caractérisé par la coexistence entre deux bandes fortement cisillées près des parois et une zone non cisillée au milieu de l'entrefer.
- De $t = 7500 \text{ s}$ à la fin de l'expérience, aucune évolution notable de l'écoulement n'est plus détectée. Cette observation est compatible avec l'évolution de la réponse rhéologique enregistrée simultanément à l'expérience qui démontre qu'un état stationnaire semble être atteint à partir de $t = 7500 \text{ s}$.

Évolution de l'écoulement à plus hauts cisaillements Pour des cisaillements imposés $\dot{\gamma} \geq 5 \text{ s}^{-1}$, l'écoulement s'établit en moins de 20 s partout dans l'entrefer. Pour $t > 20 \text{ s}$, les profils enregistrés sont homogènes, et aucune évolution notable ni de l'écoulement en volume ni du glissement aux parois n'est détectée au cours du temps.

Description des transitoires enregistrés à contrainte imposée

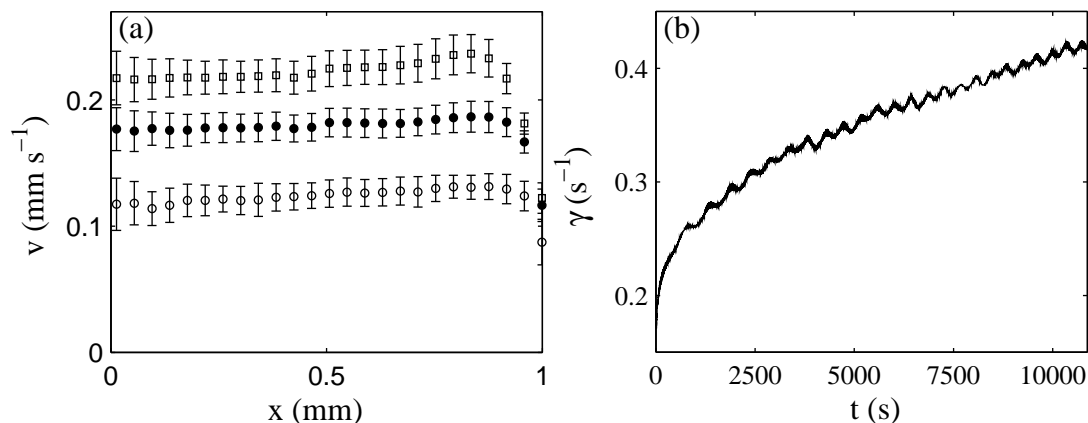


FIG. 4.32 – Évolution de l'écoulement après un saut de contrainte de 0 à 60 Pa dans l'émulsion formulée avec 8 % de SDS. (a) Profils de vitesse moyennés sur les intervalles $t = 0\text{--}700 \text{ s}$ (\circ), $t = 3000\text{--}6000 \text{ s}$ (\bullet) et $t = 11000\text{--}13000 \text{ s}$ (\square). (b) Réponse rhéologique du cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ enregistrée simultanément aux profils de vitesse.

Saut de contrainte de 0 à 60 Pa Le comportement transitoire de l'émulsion après un saut de cisaillement de 0 à 60 Pa appliqué sur l'échantillon initialement au repos est similaire au comportement détaillé après un saut de cisaillement de 0 à $0,5 \text{ s}^{-1}$. L'échantillon

n'est pas cisailé en volume pour $x = 0-0,95$ mm, mais une bande d'épaisseur $50 \mu\text{m}$ et supportant un cisaillement de $0,6 \text{ s}^{-1}$ est détectée au voisinage du stator. Une évolution lente de l'écoulement caractérisée par l'augmentation de la vitesse de l'émulsion dans la zone de cisaillement nul d'environ $0,1$ à $0,2 \text{ mms}^{-1}$ est détectée au cours du temps. Les vitesses de glissement au stator et au rotor augmentent alors respectivement de $v_{s2} = 0,08$ à $0,12 \text{ mms}^{-1}$ et de $v_{s1} = 0,1$ à $0,18 \text{ mms}^{-1}$. Notons que cette fois, la bande au stator évolue légèrement au cours de l'expérience : son épaisseur passe de 50 à $120 \mu\text{m}$ et le cisaillement qu'elle supporte augmente de 1 à $1,6 \text{ s}^{-1}$.

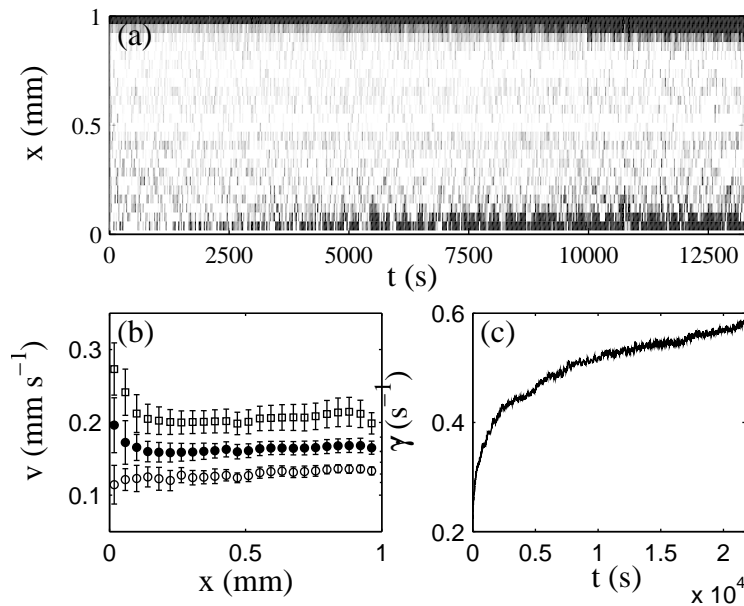


FIG. 4.33 – Évolution de l'écoulement après un saut de contrainte de 0 à 65 Pa dans l'émulsion formulée avec 8 % de SDS. (a) Diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x, t)$. Une échelle linéaire de gris est utilisée : blanc et noir correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 0,3 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ moyennés sur les intervalles $t = 0-700 \text{ s}$ (\circ), $t = 3000-6000 \text{ s}$ (\bullet) et $t = 11000-13000 \text{ s}$ (\square). (c) Réponse rhéologique du cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ enregistrée simultanément aux profils de vitesse.

Saut de contrainte de 0 à 65 Pa Après un saut de contrainte de 0 à 65 Pa, l'écoulement est bouchon sauf pour une petite zone localisée au voisinage du stator. Peu à peu une bande cisailée apparaît près du rotor. L'évolution du transitoire peut être décrite comme suit :

- Jusque $t = 2500 \text{ s}$, l'émulsion n'est pas cisailée en volume sauf pour une petite zone d'épaisseur inférieure à $50 \mu\text{m}$ cisailée à 1 s^{-1} . L'émulsion glisse aux parois avec des vitesses de glissement $v_{s1} = 0,17 \text{ mms}^{-1}$ au rotor et $v_{s2} = 0,13 \text{ mms}^{-1}$ au stator.
- À partir de $t = 2500 \text{ s}$, le cisaillement augmente peu à peu au voisinage du rotor pour $x = 0-150 \mu\text{m}$. Notons que le champ de vitesse est une nouvelle fois très fluctuant. De

temps en temps, cette bande cisailée près du rotor disparaît pour laisser place à un écoulement bouchon (voir les traits blancs près de $x = 0$ mm pour $t = 2500$ – 7500 s sur le diagramme spatio-temporel).

- Simultanément, la bande cisailée à 1 s^{-1} au stator voit son épaisseur augmenter jusque $120 \text{ }\mu\text{m}$.

Saut de contrainte de 0 à 75 Pa

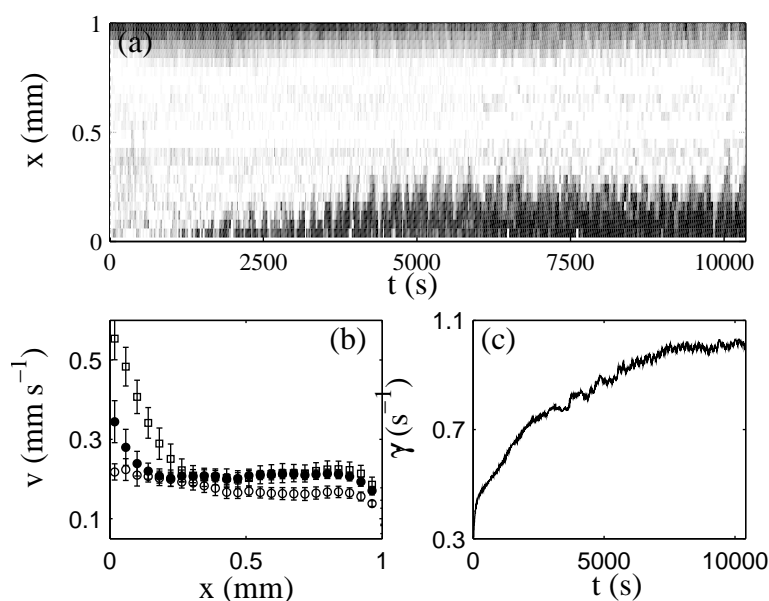


FIG. 4.34 – Évolution de l'écoulement après un saut de contrainte de 0 à 75 Pa dans l'émulsion formulée avec 8 % de SDS. (a) Diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x, t)$. Une échelle linéaire de gris est utilisée : blanc et noir correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 1,5 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ moyennés sur les intervalles temporels $t = 0$ – 700 s (\circ), $t = 2000$ – 3000 s (\bullet) et $t = 7000$ – 13300 s (\square). (c) Réponse rhéologique du cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ enregistrée simultanément aux profils de vitesse.

Après un saut de contrainte de 0 à 75 Pa, une bande d'épaisseur $100 \text{ }\mu\text{m}$ localisée au voisinage du stator et supportant un cisaillement de 1 s^{-1} est détectée tandis que l'émulsion supporte un cisaillement faible de l'ordre de $0,1 \text{ s}^{-1}$ pour $x = 0$ – $0,5$ mm. Au cours du temps, une bande fortement cisailée apparaît au voisinage du rotor.

Le transitoire peut être décrit comme suit :

- Dès le début du transitoire, une bande d'épaisseur $100 \text{ }\mu\text{m}$ supportant un cisaillement de 1 s^{-1} apparaît au voisinage du stator. Cette bande est détectée jusqu'à la fin de l'expérience. Pendant les 1000 premières secondes de l'expérience, on détecte par intermittence un cisaillement de l'ordre de $0,1 \text{ s}^{-1}$ près du rotor pour $x = 0$ – $0,4$ mm.

L'émulsion glisse au rotor et au stator avec des vitesses de glissement $v_{s1} = v_{s2} = 0,1 \text{ mm s}^{-1}$.

- À partir de $t = 800 \text{ s}$, une bande d'épaisseur de l'ordre de $50 \mu\text{m}$ apparaît au voisinage du rotor. Deux évolutions notables de l'écoulement local surviennent alors :
 - (i) la bande localisée près du rotor croît jusqu'à atteindre une épaisseur de $300 \mu\text{m}$ à $t = 4000 \text{ s}$. Le cisaillement dans cette bande est alors d'environ $1,6 \text{ s}^{-1}$.
 - (ii) le cisaillement local dans la bande localisée près du stator passe de 1 s^{-1} à $0,6 \text{ s}^{-1}$ entre $t = 3000 \text{ s}$ et $t = 4000 \text{ s}$. Ajoutons enfin que les vitesses de glissement augmentent de $0,1$ à $0,35 \text{ mm s}^{-1}$ pour $t = 0\text{--}2000 \text{ s}$ au rotor et de $0,1$ à $0,15 \text{ mm s}^{-1}$ pour $t = 0\text{--}4000 \text{ s}$ au stator.

Ajoutons que l'évolution du comportement transitoire de l'émulsion est similaire après un saut de contrainte de 0 à 80 Pa .

Résumé

- Le comportement de l'émulsion concentrée floculée est caractérisé par les faits suivants :
- près du seuil d'écoulement, une bande fortement cisailée apparaît au stator dès le début des expériences, tandis que l'émulsion s'écoule de façon homogène dans le reste de l'entrefer. Au cours du temps, on observe une modification importante du cisaillement local $\dot{\gamma}(x, t)$ supporté par l'émulsion en différents endroits dans l'entrefer : à la fin des expériences cela conduit à une zone non cisailée située au milieu de l'entrefer coexiste avec deux bandes cisailées localisées au voisinage des parois. Notons également que la proportion de glissement aux parois au voisinage du seuil est de l'ordre de 30 à 50% de v_0 .
 - Loin du seuil d'écoulement, l'écoulement est stationnaire et homogène. Le glissement aux parois devient négligeable par rapport à l'écoulement en volume (il ne représente plus que de 1 à 2% de v_0).
 - Il n'existe pas de loi rhéologique unique permettant de décrire l'ensemble des profils de vitesse enregistrés à l'issue des expériences. En particulier au voisinage du seuil, l'émulsion se met à couler à partir d'une contrainte critique qui augmente avec la variable appliquée.

4.3.4 Discussion

La courbe d'écoulement locale de ce système démontre que le comportement rhéologique local de l'émulsion dépend de la contrainte globale enregistrée par le rhéomètre. Ce résultat suggère que l'émulsion est « modifiée » sous écoulement. On entend par là que la microstructure de l'émulsion dépend de la contrainte dans l'échantillon. Le comportement transitoire de l'émulsion vient appuyer cette hypothèse. En effet, il est caractérisé par le passage d'un écoulement homogène à un écoulement inhomogène. Une évolution aussi drastique du comportement rhéologique local suggère une modification de la microstructure de l'échantillon au cours du temps.

Une modification de la microstructure de l'émulsion sous écoulement ?

Les clichés de microscopie optique indiquent que notre émulsion ne coalesce pas durant l'expérience. Les tests granulométriques effectués sur des prélèvements d'échantillons après cisaillement indiquent que la distribution de taille des gouttelettes n'est pas modifiée non plus. En outre, un phénomène d'évaporation de la phase continue ne permet pas d'expliquer l'apparition d'une bande fluide près du rotor. Dès lors, diverses hypothèses peuvent être avancées quant à la nature de cette modification de microstructure :

- tout d'abord, on peut penser à un changement de la forme des gouttelettes en fonction de la contrainte appliquée. Pour cela la contrainte appliquée doit excéder la pression de Laplace $2\gamma/a$ dans la goutte. En considérant une tension de surface de l'ordre de la dizaine de mN/m (compatible avec la tension interfaciale d'une solution de SDS à 10mM) et $\sigma = 200$ Pa (contrainte maximale appliquée sur notre système), on trouve $\sigma a/2\gamma \sim 10^{-3}$; la contrainte appliquée est donc insuffisante pour déformer sensiblement nos gouttelettes.
- Une autre hypothèse est l'existence d'un effet de « drainage » susceptible d'induire des gradients de concentration en gouttelettes sous cisaillement. L'huile de Ricin étant moins dense que l'eau à la température de l'expérience (sa densité est de 0,96 à 20°C), on peut penser que la force centrifuge est susceptible de conduire à un déplacement radial accru de la phase la plus dense. Dans notre cas, un tel effet conduirait à une diminution de la concentration en gouttelettes, et donc de la viscosité, près du stator. Ce phénomène permettrait d'expliquer l'apparition d'une zone fortement cisailée près du stator. En effet, la contrainte seuil varie sensiblement avec la fraction volumique au gouttelettes [74]. Au voisinage du seuil d'écoulement, une modification locale de la fraction volumique peut donc favoriser l'apparition de zones cisillées. Plus quantitativement, on peut estimer la pression radiale exercée par la force centrifuge sur notre système par $\Delta P \sim \rho R_1 \Omega^2 e$. Pour $\Omega = 8$ rad/s (correspondant à la vitesse de rotation maximale du rotor obtenue pour $\dot{\gamma} = 200$ s⁻¹) et $\rho \simeq 1000$ kg.m⁻³, on trouve $\Delta P \sim 1,5$ Pa. Toutefois la gravité exerce sur les gouttelettes une pression différentielle $\Delta\rho gh$ qui est d'environ 12 Pa pour $\Delta\rho = 40$ kg.m⁻³ et $h = 30$ mm, donc presque 10 fois supérieure à la pression radiale due à la force centrifuge. Tout au long de sa conservation, notre échantillon n'a subi aucun phénomène de crémage : on peut donc conclure que la force centrifuge est insuffisante dans notre géométrie pour expliquer un drainage éventuel des films d'eau au travers des gouttelettes.
- Cette émulsion est caractérisée par la présence d'interactions attractives entre les gouttelettes. La destruction de ces liens par l'écoulement pourrait expliquer pourquoi le comportement rhéologique local de l'émulsion ne peut être décrit par une loi rhéologique unique : la diminution du nombre de liaisons attractives entre gouttelettes est en effet susceptible d'induire une « fluidification » de l'émulsion à mesure que la contrainte augmente. En outre, un tel effet permettrait d'expliquer les relaxations lentes des variables rhéologiques globales en rhéologie non linéaire par une cinétique de destruction des floes sous écoulement.

Dans cette émulsion, nous avons également mis en évidence la coexistence entre deux bandes fluides localisées près des parois et une zone non cisillée située au milieu de l'entrefer. Les transitoires enregistrés au voisinage de la contrainte seuil démontrent que la

cinétique de formation des bandes diffère aux deux parois : la bande au stator apparaît immédiatement après le début des expériences tandis que la bande au rotor se met en place sur des temps beaucoup plus longs (de l'ordre de l'heure). Cette observation suggère qu'un mécanisme différent pourrait être à l'oeuvre selon la paroi considérée. Notons qu'une différence de propriétés de surface de la cellule au rotor et au stator ne semble pas être une piste plausible, car les vitesses de glissement aux deux parois sont similaires. Nos résultats sont à l'heure actuelle insuffisants pour expliquer les mécanismes responsables de la formation de ces bandes fortement cisailées.

Afin de mettre en évidence l'influence éventuelle de la floculation sur le comportement rhéologique de l'émulsion concentrée, nous étudions dans la suite une émulsion eau/huile de Ricin/SDS similaire à celle étudiée précédemment, mais avec une concentration en tensioactif dans la phase continue inférieure, de sorte à éliminer les forces attractives entre gouttelettes.

4.4 Le cas d'une émulsion non flocculée (émulsion C)

4.4.1 Présentation du système étudié

Préparation de l'émulsion

Cette émulsion concentrée est obtenue par dilution de l'émulsion concentrée formulée au paragraphe 4.3.1 avec 8 % wt. de SDS, de manière à ramener la concentration en tensioactif à 1% wt. La distribution de tailles présentée figure 4.17 reste donc inchangée. À cette concentration en tensioactif, l'émulsion n'est plus flocculée (voir la figure 4.35(b)). Une petite quantité d'alcool polyvinylique (0,06 % wt.) est également ajoutée à la phase continue afin d'améliorer la stabilité de l'émulsion. L'émulsion est ensuite concentrée par centrifugation. Une analyse thermo-gravimétrique de l'échantillon ainsi obtenu nous permet d'accéder à la fraction en huile qui est ici de 72 % en masse, soit environ 73 % en volume.

Une nouvelle fois nous vérifions après chaque expérience que l'émulsion ne coalesce pas et que la taille des gouttelettes n'est pas modifiée. Notons toutefois que cette émulsion est moins stable dans le temps que l'émulsion formulée avec 8 % de SDS dans la phase continue. Nous pensons que la destruction de l'émulsion dans le temps est liée à l'oxydation de l'huile de Ricin. Les expériences présentées ici sont donc effectuées juste après la formulation de l'émulsion. Rappelons que la taille des gouttes est $a = 0,33 \mu\text{m}$ et la fraction volumique en phase dispersée est $\phi = 73\%$.

La fraction volumique effective du système est définie à partir de l'équation 4.3. Pour une fraction massique en SDS de 1 %, soit pour une concentration molaire d'environ 35 mM, la longueur de Debye définie par l'équation 4.4 est $1/\kappa \simeq 0,95 \text{ nm}$. On trouve alors une fraction volumique effective dans le système $\phi_{eff} \simeq 0,736$.

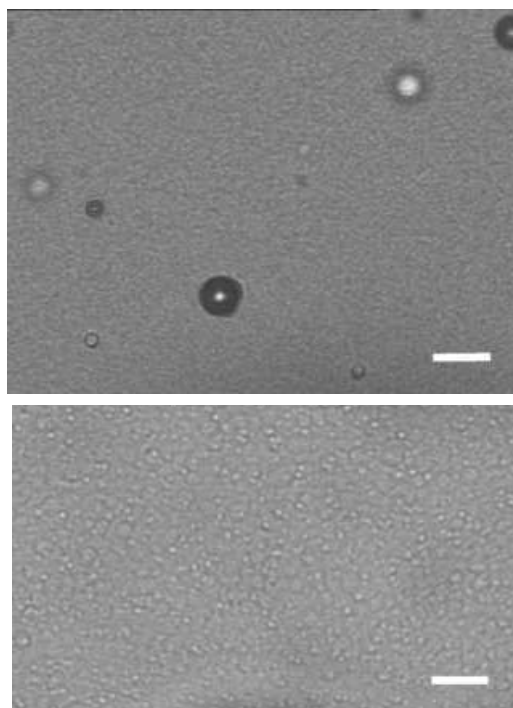


FIG. 4.35 – Clichés de microscopie optique obtenus dans l'émulsion défloculée huile de ricin/eau/SDS avec une fraction massique en gouttelettes de 72 % (figure du haut). Noter la présence des billes de verre utilisées comme diffuseurs. L'émulsion diluée avec une solution aqueuse contenant 1 % en masse de SDS et 0,06 % en masse de PvOH jusqu'à une fraction massique d'environ 5 % est représentée sur la photo du bas : l'émulsion n'est plus flocculée. La ligne blanche sur les photos correspond à une distance de 10 μm .

Détermination de la contrainte seuil par rhéologie linéaire

La figure 4.36 présente les données obtenues par rhéologie linéaire en géométrie cône-plan strié ($R = 20$ mm, $\alpha = 2^\circ$). Les modules de perte G'' et de conservation G' sont représentés en fonction de la contrainte sur la figure 4.36(a). Le module élastique G' est indépendant de la fréquence jusque 12 Pa (ce qui correspond à une déformation de 10 %), tandis que le module visqueux G'' augmente avec la contrainte dès $\sigma = 1$ Pa, soit pour une déformation de l'ordre de 0,1 %. Dans le régime linéaire, les valeurs des modules élastique $G' = 1000$ Pa et visqueux $G'' = 15$ Pa sont identiques aux valeurs des modules visco-élastiques dans la même émulsion floculée (voir le paragraphe 4.3.1) : la présence de liaisons attractives n'influe pas sur les propriétés mécaniques de l'échantillon à l'équilibre. Toutefois en l'absence de liens attractifs dans l'émulsion, la dissipation visqueuse dans l'échantillon apparaît pour des déformations beaucoup plus faibles. Le module de perte G'' augmente progressivement entre $\sigma = 1$ Pa et $\sigma = 40$ Pa, ce qui peut être la signature de réorganisations irréversibles entre gouttelettes, en nombre toutefois insuffisant pour amorcer un écoulement macroscopique [50]. Comme dans l'émulsion floculée, le module de perte G'' atteint une valeur maximale $G'' \simeq 400$ Pa avant de chuter à partir d'une contrainte de l'ordre de 40 Pa, indiquant ainsi la mise en écoulement de l'échantillon. La valeur de cette contrainte seuil est bien inférieure à la contrainte seuil définie dans l'émulsion floculée : l'absence de liaisons attractives facilite la mise en écoulement de l'émulsion [87]. On constate cependant que la diminution des modules visco-élastiques à la contrainte seuil est beaucoup plus abrupte que dans le cas de l'émulsion floculée : l'absence de mécanisme de rupture de liens attractifs entre les gouttelettes peut expliquer que la mise en écoulement soit plus « rapide » ici que dans le cas de l'émulsion floculée [87].

La déformation est tracée en fonction de la contrainte sur la figure 4.36(b). La rupture de pente qui indique la position du seuil d'écoulement est beaucoup plus abrupte que dans le cas de l'émulsion floculée. Les contrainte et déformation seuil ainsi définies sont $\sigma_0 = 39$ Pa et $\gamma_0 = 7$ %.

Rhéologie non linéaire

La procédure rhéologique appliquée ici est similaire à celle appliquée sur l'émulsion formulée avec 8% SDS. Elle est résumée dans le tableau 4.4. Les réponses rhéologiques enregistrées pour des cisaillements imposés $\dot{\gamma} > 2$ s⁻¹ atteignent un état stationnaire en moins de 50 s. Des relaxations lentes des variables rhéologiques mesurées sont cependant à nouveau mises en évidence pour des cisaillements imposés $\dot{\gamma} \leq 2$ s⁻¹ et pour des contraintes imposées $\sigma \leq 70$ Pa (figure 4.37). Les réponses moyennées sur les 100 dernières secondes de chaque palier sont représentées en fonction des variables appliquées sur la figure 4.38 (symboles \blacktriangle et \triangle). On constate de nouveau que la courbe d'écoulement ainsi obtenue ne comporte pas de seuil d'écoulement puisqu'elle est bien décrite par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $A = 47$ Pa.s^{-0,26} et $n = 0,26$.

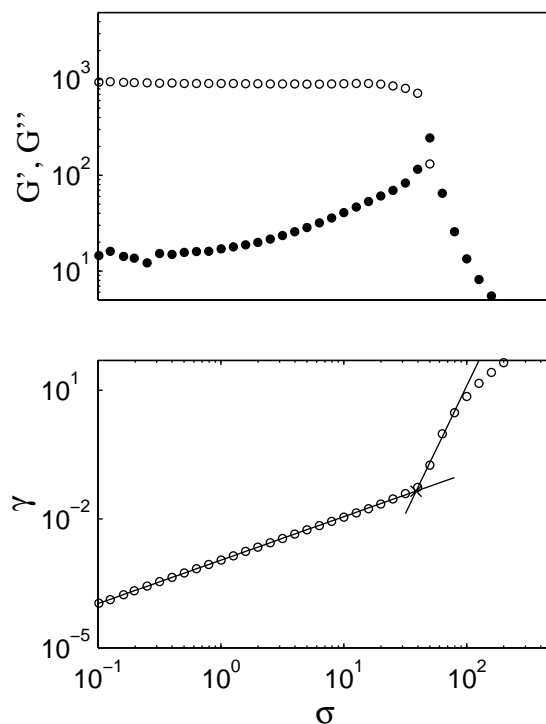


FIG. 4.36 – Rhéologie linéaire en balayage de contrainte enregistrée dans l'émulsion concentrée huile de Ricin dans eau stabilisée par 1% de SdS . La fréquence appliquée est de 1 Hz. (a) Modules de recouvrement G' et de perte G'' en fonction de la contrainte. (b) Déformation enregistrée en fonction de la contrainte. Cette représentation permet de repérer facilement la contrainte seuil $\sigma_c = 39$ Pa correspondant à la rupture de pente.

$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Procédure	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
1	Saut	17200	478	35-36
1,5	Saut	21700	495	22-23
2	Saut	10900	585	18-19
3	Saut	11050	500	18-19
5	Paliers de $\dot{\gamma}$	600	39	14
10	Paliers de $\dot{\gamma}$	670	56	10-11
20	Paliers de $\dot{\gamma}$	620	37	14-15
50	Paliers de $\dot{\gamma}$	660	25	14
100	Paliers de $\dot{\gamma}$	630	45	13-14
σ (Pa)	Procédure	durée des paliers (s)	Nb profils	Δt profils (s)
50	Saut	12400	732	11-12
58	Saut	69600	810	18-19
60	Saut	21700	516	22
62	Saut	12040	630	18-19
65	Saut	10900	580	18-19
70	Saut	1180	131	8-9

TAB. 4.4 – Procédures expérimentales à cisaillement et contrainte imposés appliquée à l'émulsion non floculée étudiée par vélocimétrie ultrasonore.

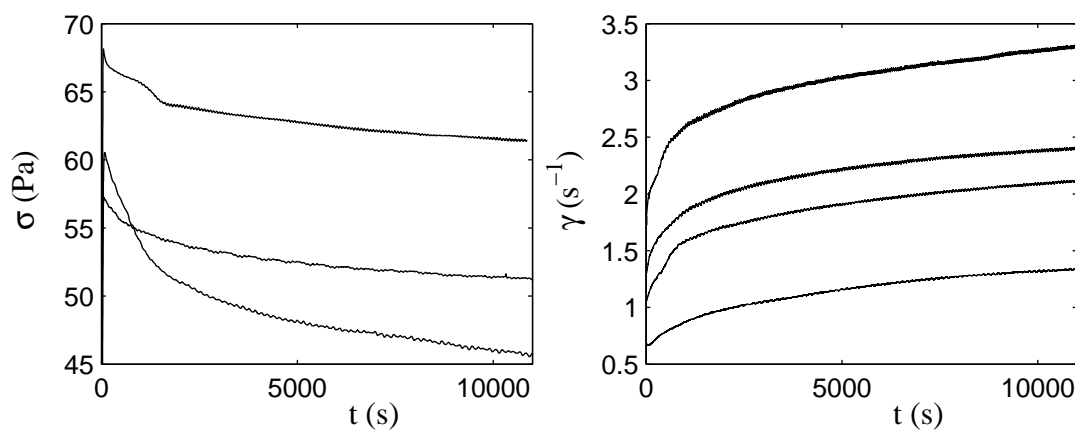


FIG. 4.37 – Réponses rhéologiques enregistrées après des sauts de contrainte et de cisaillement dans l'émulsion formulée avec 1 % de SDS. (a) Réponses temporelles de la contrainte après des sauts de cisaillement de (de bas en haut) 0 à 1 s^{-1} , 1,5 s^{-1} et 2 s^{-1} . (b) Réponses temporelles du cisaillement après des sauts de contrainte de (de bas en haut) 0 à 50 Pa, 58 Pa, 60 Pa et 62 Pa.

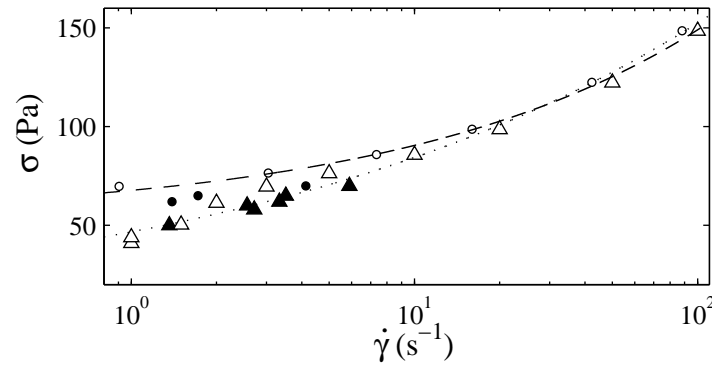


FIG. 4.38 – Courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ de l'émulsion formulée avec 1 % de SDS, obtenue en moyennant les données rhéologiques globales sur les 100 dernières secondes de chaque palier. Les symboles \blacktriangle et \triangle correspondent aux données enregistrées respectivement à contrainte et à cisaillement imposés. La ligne en pointillés est le meilleur ajustement de l'ensemble des données obtenues à cisaillement imposé avec une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ où $A = 47 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-0,26}$ et $n = 0,26$. Les symboles \bullet et \circ sont les données corrigées du glissement respectivement à contrainte et à cisaillement imposés. La ligne hachurée est donnée par la loi $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n$ avec $\sigma_0 = 39 \text{ Pa}$, $A = 21 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-0,37}$ et $n = 0,37$.

4.4.2 Description de l'écoulement aux temps longs

Profils de vitesse

Nous décrivons maintenant les profils de vitesse enregistrés simultanément aux données rhéologiques globales. Comme précédemment, les profils sont moyennés sur les 100 dernières secondes de chaque palier près du seuil, ce qui correspond à environ 5 profils. Les données enregistrées à contrainte et à cisaillement imposés sont représentées respectivement sur les figures 4.40 et 4.39. Ces données mettent en évidence des différences notables de l'écoulement local par rapport au cas de l'émulsion flocculée :

- À cisaillement imposé, l'écoulement est tout le temps homogène. C'est le cas également à contrainte imposée, sauf à $\sigma = 58 \text{ Pa}$ où une bande légèrement cisailée coexiste avec une zone non cisailée. Ajoutons que la rotation solide est négligeable par rapport au cisaillement local enregistré dans cette bande : $\dot{\gamma}(x) \simeq 1 \text{ s}^{-1} \gg v_2/R_2 \simeq 0,05$.
- L'émulsion glisse toujours aux parois, même loin au-dessus du seuil de contrainte.

Cette dernière caractéristique est plus particulièrement mise en évidence dans le paragraphe suivant.

Étude du glissement

À nouveau les vitesses du fluide près des parois sont déterminées par extrapolation linéaire des profils de vitesse sur 2 points ($100 \mu\text{m}$) au voisinage du rotor, et sur 2 points

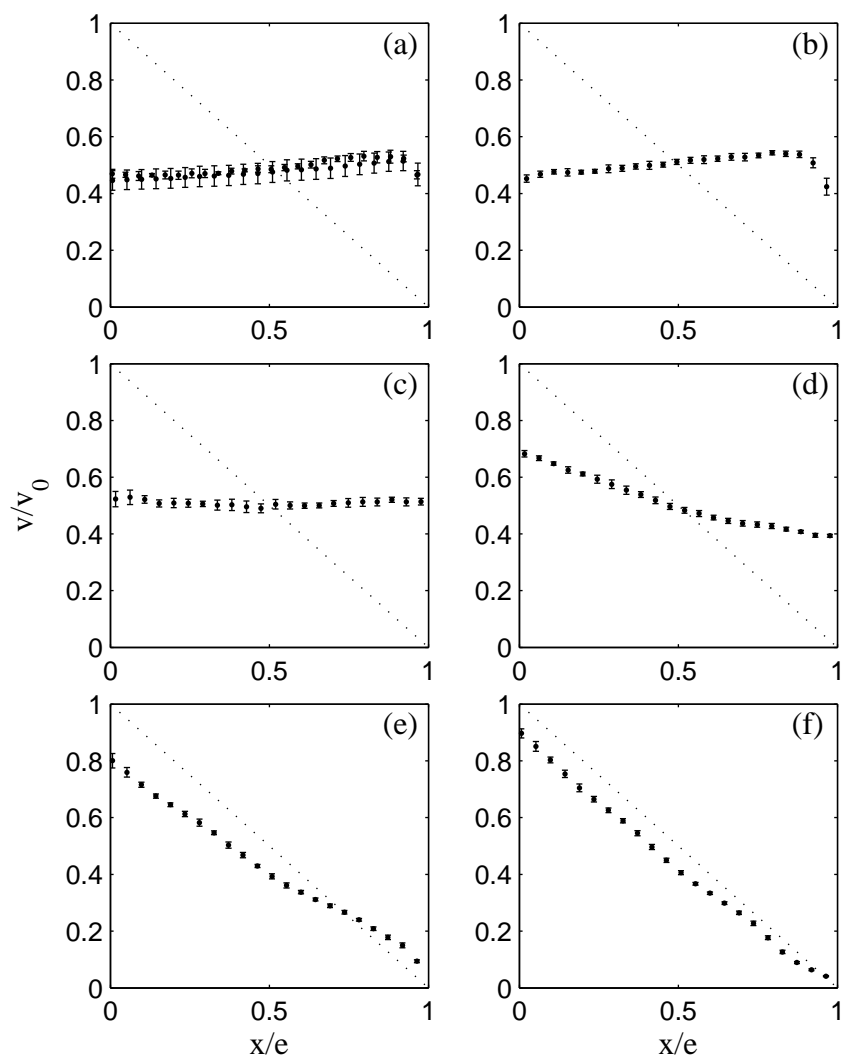


FIG. 4.39 – Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ enregistrés après des sauts de cisaillement de 0 à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ (a); $1,5 \text{ s}^{-1}$ (b); 2 s^{-1} (c); 3 s^{-1} (d); 10 s^{-1} (e) et 100 s^{-1} (f) et normalisés par la vitesse du rotor v_0 . Les données normalisées sont moyennées sur les 100 dernières secondes de la période d'enregistrement des données ultrasonores, et les barres d'erreur sont les déviations standards correspondantes. La ligne en pointillés est le profil de vitesse théorique attendu pour un fluide newtonien ne glissant pas aux parois. Les lignes en trait plein sont les meilleurs ajustements obtenus à $\dot{\gamma} = 10$ et 100 s^{-1} pour un comportement en loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$.

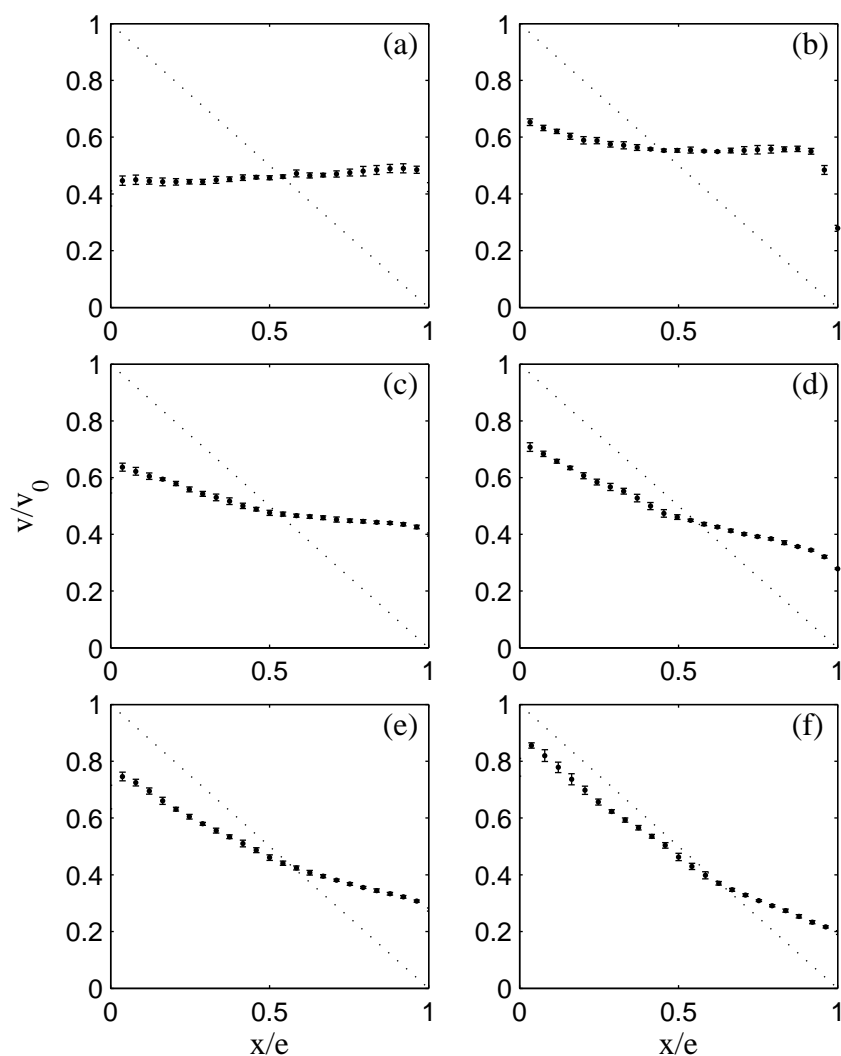


FIG. 4.40 – Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ enregistrés après des sauts de contrainte de 0 à $\sigma = 50$ Pa (a); 58 Pa (b); 60 Pa (c); 62 Pa (d); 65 Pa (e) et 70 Pa (f) et normalisés par la vitesse du rotor v_0 . Les données normalisées sont moyennées sur les 100 dernières secondes de la période d'enregistrement des données ultrasonores, et les barres d'erreur sont les déviations standards correspondantes. La ligne en pointillés est le profil de vitesse théorique attendu pour un fluide newtonien ne glissant pas aux parois.

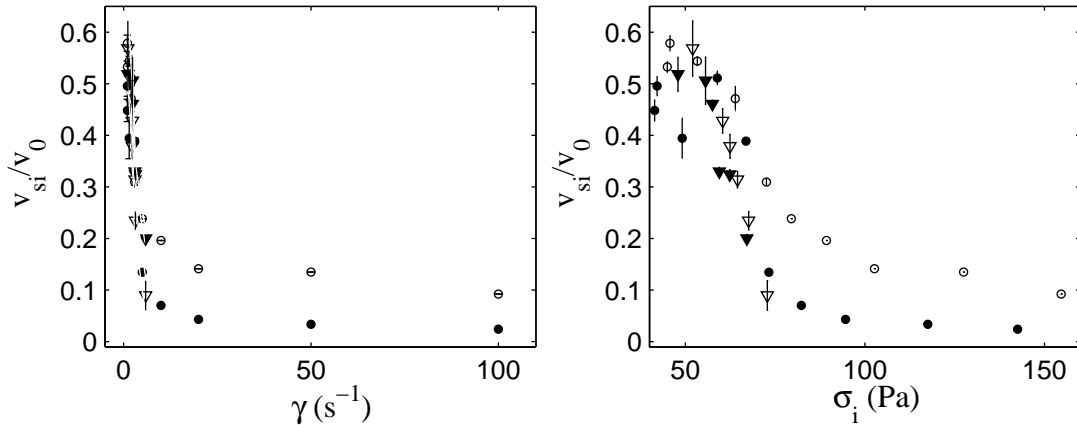


FIG. 4.41 – Glissement relatif aux parois dans l’émulsion formulée avec 1% de SDS. (a) Vitesses de glissement normalisées par la vitesse du rotor en fonction du cisaillement au rotor (symboles vides) au stator (symboles pleins). (b) Vitesses de glissement normalisées par la vitesse du rotor en fonction de la contrainte : v_{s1}/v_0 en fonction de σ_1 au rotor (symboles vides) et v_{s2}/v_0 en fonction de σ_2 au stator (symboles pleins). Les cercles (\circ et \bullet) et les triangles (∇ et \blacktriangledown) correspondent respectivement aux données enregistrées à cisaillement et à contrainte imposés.

(100 μm) au voisinage du stator. Les vitesses de glissement aux 2 parois sont définies par les relations 4.5 et 4.6. La figure 4.41 présente les vitesses de glissement aux deux parois normalisées par la vitesse du rotor v_{si}/v_0 en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et de la contrainte à la paroi considérée σ_i ($i=(1,2)$). On observe à nouveau une décroissance importante des vitesses de glissement relatives à mesure que l’on s’éloigne du seuil d’écoulement. Les vitesses de glissement les plus importantes atteignent 60 % de la vitesse du rotor. Dans cette émulsion les vitesses de glissement ne s’annulent pas à haut cisaillement. De plus, les données enregistrées à cisaillement imposé montrent que l’émulsion glisse préférentiellement au rotor : à partir de $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, les vitesses de glissement relatives atteignent 10 % au rotor contre 4 % au stator. Cette dissymétrie du glissement n’est pas liée à l’inhomogénéité de la contrainte en géométrie de Couette, comme le montre la figure 4.41(b).

La figure 4.42 présente les vitesses de glissement v_{si} en fonction des contraintes locales correspondantes σ_i . Aux faibles contraintes, les vitesses de glissement sont du même ordre de grandeur et sont comprises entre 0,5 et 1 mm s^{-1} (voir l’insert de la figure 4.42(a)). Pour $\sigma > 80 \text{ Pa}$, les meilleurs ajustements par une loi du type $v_{si} \propto \sigma^m$ sont obtenus pour $m = 2,7$ au rotor et $m = 2,27$ au stator (voir les lignes en pointillés sur la figure 4.42). Le modèle introduit par Meeker *et al.* [78, 77] qui prédit une variation des vitesses de glissement en σ^2 ne permet pas d’ajuster ces données. De plus deux lois de glissement distinctes $v_{si} = f(\sigma_i)$ sont obtenues au voisinage de chacune des parois. Ce résultat montre que les interactions de l’échantillon avec les parois diffèrent au rotor et au stator, soit parce que la microstructure de l’échantillon n’est pas tout-à-fait la même au voisinage des deux

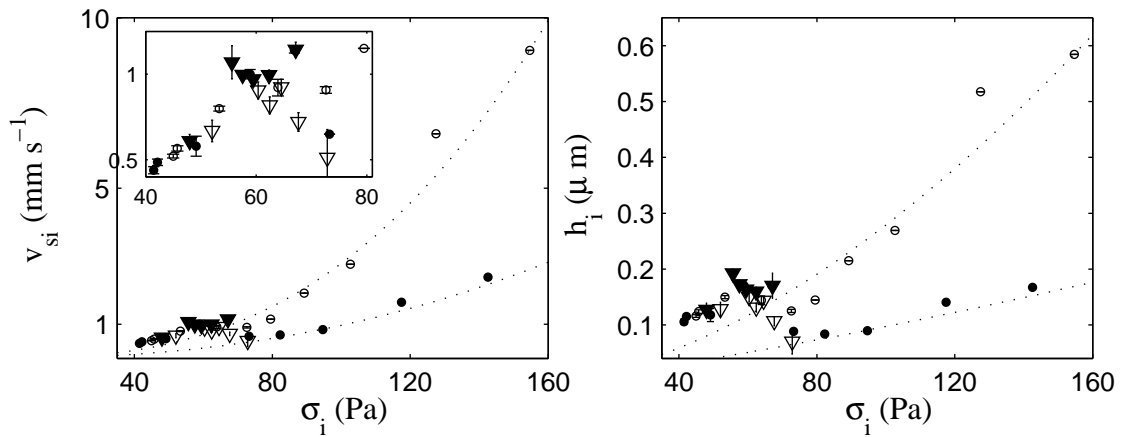


FIG. 4.42 – Glissement aux parois dans l'émulsion formulée avec 1% de SDS. (a) Vitesses de glissement en fonction de la contrainte : v_{s1} en fonction de σ_1 au rotor (symboles vides) et v_{s2} en fonction de σ_2 au stator (symboles pleins). Les barres d'erreur sont de l'ordre de grandeur des symboles. Les vitesses de glissement sont ajustées au rotor et au stator par des courbes d'équation respectivement $v_{si} = 1,1 \cdot 10^{-5} \sigma_i^{2,7}$ et $v_{si} = 2,8 \cdot 10^{-5} \sigma_i^{2,27}$. (b) Épaisseur des films de lubrification en fonction de la contrainte : h_1 en fonction de σ_1 au rotor (symboles vides) et h_2 en fonction de σ_2 au stator (symboles pleins). Les épaisseurs des films sont ajustées au rotor et au stator par des courbes d'équation respectivement $v_{si} = 1,1 \cdot 10^{-4} \sigma_i^{1,7}$ et $v_{si} = 2,8 \cdot 10^{-4} \sigma_i^{1,27}$. Les cercles (\circ et \bullet) et les triangles (∇ et \blacktriangledown) correspondent respectivement aux données enregistrées à cisaillement et à contrainte imposés.

parois, soit parce que les parois du rotor et du stator sont elles-mêmes différentes.

Les épaisseurs des films de lubrification correspondantes, calculées à partir de la relation 4.11, sont représentées sur la figure 4.42(b). Aux faibles contraintes, on trouve une épaisseur des films de glissement comprise entre 100 et 200 nm, soit de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des films dans cette émulsion. Pour $\sigma > 80$ Pa, l'épaisseur des films au stator n'excède jamais 150 nm. Au rotor par contre, l'épaisseur des films augmente jusqu'à atteindre 600 nm. Ce résultat est surprenant car il indique une déplétion aux parois sur une distance équivalent deux diamètres de gouttelettes.

Notons qu'il existe une différence entre les données de glissement enregistrées à cisaillement et à contrainte imposées. Les vitesses de glissement relatives mesurées à cisaillement imposé (\circ et \bullet) sont supérieures aux vitesses de glissement relatives obtenues à contrainte imposée (∇ et \blacktriangledown) (voir la figure 4.41(b)).

Nous définissons le « cisaillement effectif » $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}$ supporté par l'émulsion en volume en enlevant la contribution du glissement aux parois selon :

$$\dot{\gamma}_{\text{vrai}} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1 + R_2} \frac{v_1 - \frac{R_1}{R_2} v_2}{R_1 e}. \quad (4.27)$$

La courbe d'écoulement « vraie » $\sigma = f(\dot{\gamma}_{\text{vrai}})$ est superposée aux données rhéologiques globales sur la figure 4.21 (\circ et \bullet). La courbe obtenue à cisaillement imposée met en évidence l'existence d'une contrainte seuil dans l'émulsion concentrée $\sigma_0 \approx 53,2$ Pa, qui n'est pas compatible avec les données de rhéologie linéaire. Nous reviendrons sur ce point dans la suite. On peut en outre observer un décalage notable entre les données corrigées du glissement obtenues à cisaillement imposé (\circ) et à contrainte imposée (\bullet). Ce phénomène sera bien mis en évidence dans le paragraphe suivant, qui concerne l'analyse des données rhéologiques locales.

Rhéologie locale

Nous étudions maintenant le comportement rhéologique local de l'émulsion non floculée déduite des profils de vitesse présentés précédemment. La courbe rhéologique locale calculée à partir des équations 4.10 et 4.14 est présentée figure 4.43 pour les expériences menées à contrainte (\circ) et cisaillement (\bullet) imposés. Notons que la représentation logarithmique sur la figure 4.10(a) ne permet pas de mettre en évidence l'existence d'une branche à cisaillement nul. Cette branche apparaît toutefois clairement en représentation linéaire, sur la figure 4.10(b). On constate que les comportements rhéologiques de l'émulsion définis pour ces deux variables imposées diffèrent notablement : la courbe d'écoulement locale obtenue à contrainte imposée (\circ) est décalée d'environ 10 Pa vers les plus faibles contraintes par rapport aux données enregistrées à cisaillement imposé (\bullet). La figure 4.38 indique cependant que les données rhéologiques globales enregistrées par le rhéomètre à contrainte et à cisaillement imposé décrivent la même courbe d'écoulement. Ce désaccord entre comportement local défini avec les deux procédures peut s'expliquer par une différence de vitesses de glissement aux parois, induisant une définition des cisaillements locaux enregistrés à contrainte et à cisaillement imposés incompatible : nous avons effectivement constaté que

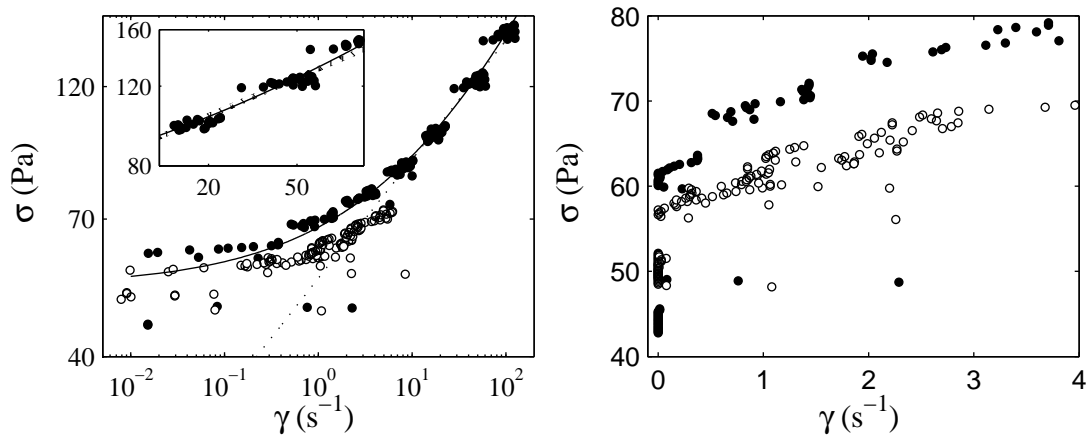


FIG. 4.43 – (a) Représentation logarithmique de la courbe d'écoulement locale $\sigma(x) = f(\dot{\gamma}(x))$ obtenue à partir des données enregistrées à contrainte imposée (\circ) et à cisaillement imposé (\bullet). La ligne continue correspond à la loi $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n$ avec $\sigma_0 = 53,2$ Pa, $A = 14,5$ Pa.s 0,41 et $n = 0,41$. La ligne en pointillés est le meilleur ajustement des données par une loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ pour $\dot{\gamma} \geq 10$ s $^{-1}$ avec $A = 55$ Pa.s 0,21 et $n = 0,21$. L'insert est un zoom de la courbe d'écoulement à hauts cisaillements. (b) Courbe d'écoulement locale au voisinage du seuil d'écoulement. L'existence d'une branche à cisaillement nul est clairement mise en évidence sur cette figure.

le glissement relatif est plus faible à contrainte imposée, ce qui est cohérent avec nos observations. Cependant l'origine de ce changement de comportement local avec la variable rhéologique appliquée reste pour l'instant inconnue.

Description des données au voisinage du seuil Au voisinage du seuil d'écoulement, les courbes rhéologiques locales obtenues à cisaillement et à contrainte imposées montrent que, contrairement au cas de l'émulsion floculée, l'émulsion se met à couler lorsqu'elle atteint une unique valeur de la contrainte (figure 4.43). Dans le cas de l'émulsion floculée, nous avons suggéré que la dépendance de la contrainte seuil à la contrainte appliquée pouvait être une signature de l'influence du chargement dans la cellule rhéologique (rappelons que près du seuil, les données sont enregistrées sur un échantillon différent pour chaque variable appliquée, voir le tableau 4.4). Dans une émulsion floculée, l'histoire de l'échantillon peut influencer sur le nombre de liens attractifs entre gouttelettes, ce qui peut avoir une conséquence importante sur la valeur de la contrainte seuil définie par la suite. En l'absence d'interactions attractives dans l'émulsion, on peut penser l'histoire de l'échantillon a moins d'influence sur la valeur de la contrainte seuil, ce qui pourrait expliquer que l'on retrouve dans le cas d'une émulsion non floculée la même contrainte seuil pour toutes les variables rhéologiques appliquées.

Quel comportement rhéologique local ? Dans la suite, nous nous focalisons sur les données obtenues à cisaillement imposé, qui décrivent l'écoulement sur une gamme de cisaillements plus large que les données enregistrées à contrainte imposée.

Comme dans le cas de l'émulsion étudiée par DLS en mode hétérodyne (section 4.2), les données rhéologiques locales sont bien ajustées par une équation de type Herschel-Bulkley (équation 4.15) avec $\sigma_0 = 53,2 \text{ Pa}$, $A = 14,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-0,41}$ et $n = 0,41$ (voir la courbe en trait plein sur la figure 4.43(a)).

En outre, on constate à nouveau que la loi introduite par Coussot 4.16 permet d'ajuster les données à haut cisaillement avec $A = 55 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-0,21}$ et $n = 0,21$ (elle rejoint alors la loi d'Herschel-Bulkley, voir l'insert de la figure 4.43(a)) mais ne décrit pas correctement la courbe rhéologique locale au voisinage du seuil (voir la courbe en pointillés sur la figure 4.43(a)).

Afin de confirmer qu'une unique loi d'Herschel-Bulkley permet de décrire l'ensemble des données rhéologiques locales, nous appliquons la même procédure que dans la section 4.2 : nous calculons les profils théoriques correspondants à la loi ainsi définie à partir des équations 4.18, 4.20 et 4.19 et nous testons leur compatibilité avec nos profils expérimentaux. Les profils théoriques d'un fluide vérifiant la loi d'Herschel-Bulkley précédemment définie et les profils expérimentaux enregistrés à cisaillement imposé sont superposés sur la figure 4.44. Loin du seuil (figure 4.44(b)), les profils théoriques reproduisent très bien les profils de vitesse expérimentaux. Près du seuil (figure 4.44(a)), la compatibilité entre les profils théoriques et les données expérimentales est moins bonne, en particulier près du stator, où une bande fortement cisailée est visible. Rappelons toutefois que les données enregistrées ici ne décrivent pas tout-à-fait l'état stationnaire (voir la figure 4.37). Malgré cette dérive à

faibles cisaillements, ces résultats permettent de conclure que comme pour l'émulsion étudiée par DLS, une loi de type Herschel-Bulkley est adaptée à la description de l'écoulement local dans l'émulsion, tandis qu'un modèle de transition pâte-fluide discontinue n'est pas compatible avec les données expérimentales.

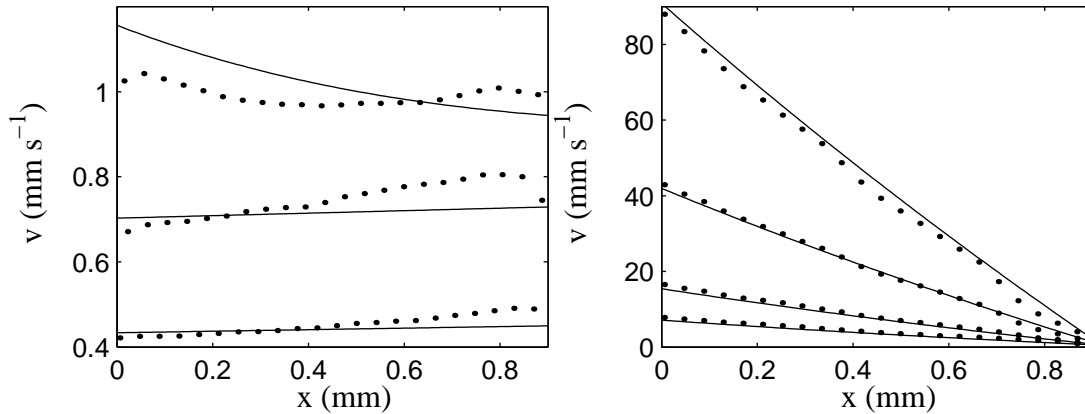


FIG. 4.44 – Comparaison entre les profils de vitesse théoriques (trait plein) obtenus pour un fluide décrit par l'équation d'Herschel-Bulkley avec $\sigma_0 = 53,2$ Pa, $n = 0,41$ et $A = 14,5$ Pa $s^{0,41}$ et les profils de vitesse expérimentaux (●) enregistrés à $\dot{\gamma} = 1, 1,5, 2$ s^{-1} (a) et 10, 20, 50 et 100 s^{-1} .

Dans la suite, nous décrivons le comportement transitoire de cette émulsion au voisinage du seuil d'écoulement.

4.4.3 Description du comportement transitoire

Nous décrivons ici le comportement transitoire de l'émulsion non flocculée après des sauts de contrainte et de cisaillement.

Comportement transitoire à cisaillement imposé

Lorsque l'on applique une procédure de sauts de cisaillement à l'émulsion formulée avec 1% de SDS, une dynamique appréciable de l'écoulement est observée pour $\dot{\gamma} = 1,5$ s^{-1} et $\dot{\gamma} = 2$ s^{-1} . Comme l'évolution de l'écoulement est comparable dans les deux cas, nous ne détaillons ici que le transitoire enregistré à $\dot{\gamma} = 2$ s^{-1} . Pour les autres cisaillements appliqués, les profils de vitesse enregistrés sont stationnaires et comparables aux profils de vitesse présentés sur la figure 4.39.

Après un saut de cisaillement de 0 à 2 s^{-1} , l'émulsion est d'abord cisailée en volume. L'évolution du transitoire est caractérisée par une diminution progressive du cisaillement local près du stator. À la fin de l'expérience, l'écoulement est bouchon et une bande cisailée apparaît de temps en temps au rotor. Le transitoire peut être décrit comme suit :

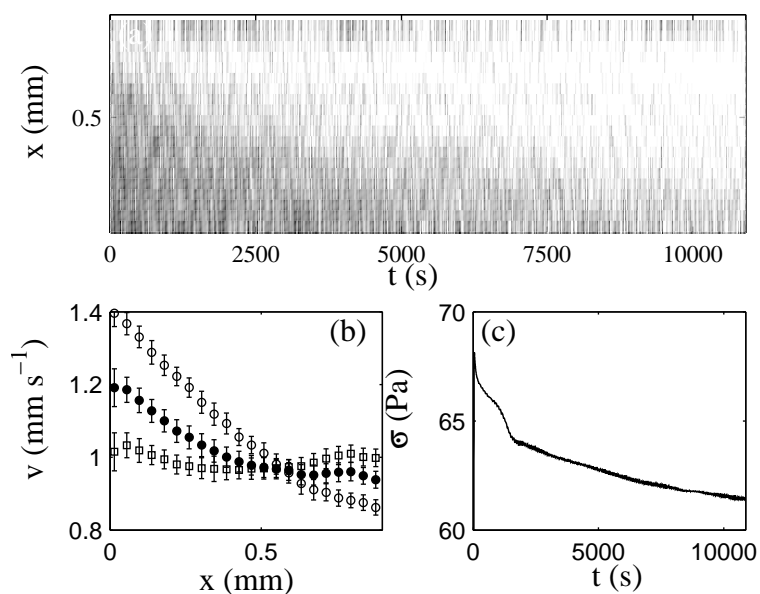


FIG. 4.45 – Évolution de l'écoulement après un saut de cisaillement de 0 à 2 s^{-1} dans l'émulsion formulée avec 1 % de SDS. (a) Diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x,t)$. Une échelle linéaire de gris est utilisée : blanc et noir correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0,1 s^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 1,5 s^{-1}$. (b) Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ moyennés sur les intervalles $t = 50-500$ s (\circ), $t = 3000-5000$ s (\bullet) et $t = 10000-10900$ s (\square) (c) Réponse rhéologique de la contrainte $\sigma(t)$ enregistrée simultanément aux profils de vitesse.

- Pendant les 1000 premières secondes de l'expérience, l'émulsion est cisailée à $0,6 \text{ s}^{-1}$. L'émulsion glisse aux parois, avec des vitesses de glissement de $0,6 \text{ mm s}^{-1}$ au rotor et de $0,85 \text{ mm s}^{-1}$ au stator.
- À partir de $t = 1000 \text{ s}$, l'émulsion cesse progressivement de s'écouler dans une zone d'épaisseur $300 \text{ }\mu\text{m}$ localisée près du stator. Cette zone non cisailée croît vers le rotor jusqu'à la fin de l'expérience. La moyenne des derniers profils enregistrés indique qu'une zone non cisailée coexiste avec une bande d'épaisseur $300 \text{ }\mu\text{m}$ cisailée à $0,3 \text{ s}^{-1}$ localisée près du rotor. Les profils individuels enregistrés à $t > 10000 \text{ s}$ montrent toutefois que le champ de vitesse fluctue au voisinage du rotor de sorte que de temps en temps l'émulsion apparaît non cisailée dans tout l'entrefer.
- Notons que la réponse rhéologique en contrainte enregistrée simultanément aux profils de vitesse suggère que l'état stationnaire n'est pas atteint. Nous pensons qu'il est plausible qu'à l'état stationnaire, le cisaillement soit entièrement localisé dans les films de glissement au rotor et au stator de sorte que le cisaillement dans le volume de l'émulsion soit nul.

Comportement transitoire à contrainte imposée

Lorsque l'on applique une procédure de sauts de contrainte à l'émulsion formulée avec 1% de SDS, les profils de vitesse enregistrés ne sont pas stationnaires pour $\sigma < 70 \text{ Pa}$. L'évolution temporelle de l'écoulement est alors liée à une variation des vitesses de glissement. Nous détaillons ici le cas $\sigma = 58 \text{ Pa}$, pour lequel l'écoulement est inhomogène en volume.

Après un saut de contrainte de 0 à 58 Pa, l'émulsion n'est pas cisailée en volume, sauf pour une zone d'épaisseur $100 \text{ }\mu\text{m}$ localisée près du stator. Peu à peu, l'émulsion commence à s'écouler au voisinage du rotor. Le cisaillement dans cette zone augmente au cours du temps et simultanément les vitesses de glissement aux parois augmentent. Le transitoire est détaillé précisément dans la suite. Précisons que les données rhéologiques globales sont enregistrées pendant 70000 s, tandis que l'acquisition des profils de vitesse est interrompue entre $t = 12000 \text{ s}$ et $t = 64600 \text{ s}$.

- Dès le début de l'expérience, une bande d'épaisseur $100 \text{ }\mu\text{m}$ et supportant un taux de cisaillement de $2,5 \text{ s}^{-1}$ est détectée au stator, tandis que l'émulsion n'est pas cisailée en volume dans le reste de l'échantillon.
- À partir de $t = 200 \text{ s}$, le cisaillement augmente dans la zone $x = 0-0,4 \text{ mm}$. Il passe de $0,2$ à $0,7 \text{ s}^{-1}$ sur le temps de l'expérience. Simultanément, le cisaillement enregistré dans la bande localisée près du stator augmente jusque 9 s^{-1} .
- Du début à la fin de l'expérience on observe également une évolution des vitesses de glissement. Elles passent de $v_{s1} = 0,5 \text{ mm s}^{-1}$ à $v_{s1} = 0,9 \text{ mm s}^{-1}$ au rotor et de $v_{s2} = 0,4 \text{ mm s}^{-1}$ à $v_{s2} = 0,75 \text{ mm s}^{-1}$ au stator.
- Enfin, comme dans le cas des expériences menées à cisaillement imposé, notons qu'à l'issue des 70000 s d'expérience, la réponse rhéologique $\dot{\gamma}(t)$ n'a toujours pas atteint un état stationnaire.

Une évolution similaire des vitesses de glissement est détectée dans le cas où la contrainte

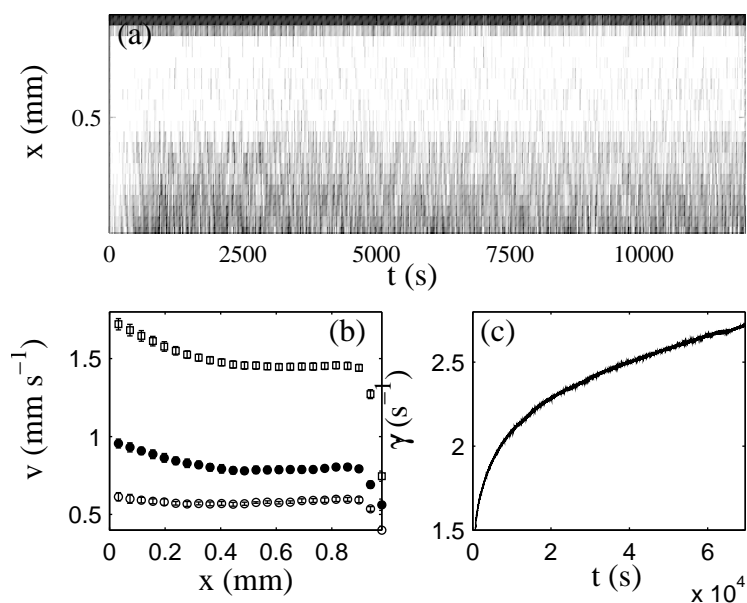


FIG. 4.46 – Évolution de l'écoulement après un saut de cisaillement de 0 à 58 Pa dans l'émulsion formulée avec 1 % de SDS. (a) Diagramme spatio-temporel des cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x, t)$. Une échelle linéaire de gris est utilisée : blanc et noir correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 1 \text{ s}^{-1}$. (b) Profils de vitesse $\langle v(x) \rangle$ moyennés sur les intervalles temporels $t = 1-100 \text{ s}$ (\circ), $t = 1000-2000 \text{ s}$ (\bullet) et $t = 65000-69000 \text{ s}$ (\square). (c) Réponse rhéologique du cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ enregistrée simultanément aux profils de vitesse.

appliquée est $\sigma = 50$ Pa, où l'écoulement est bouchon, et à $\sigma = 60, 62$ et 65 Pa, où l'écoulement est cisailé de manière homogène. Pour chacune de ces expériences, le cisaillement « vrai » supporté par l'émulsion reste constant au cours de l'expérience.

Résumé

Le comportement de l'émulsion non flocculée est marqué par les faits suivants :

- près du seuil d'écoulement, l'émulsion n'est pas cisailée en volume (l'écoulement est bouchon) en dessous d'une valeur critique de la variable appliquée. Au delà de cette valeur critique, l'écoulement en volume est homogène. Entre ces deux régimes d'écoulement, des écoulements inhomogènes peuvent apparaître ; les variations de cisaillement local dans l'entrefer de la cellule sont alors moins importantes que dans l'émulsion flocculée. Lorsque l'on impose le cisaillement, ces écoulements inhomogènes sont transitoires, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on impose la contrainte. Notons toutefois que dans ce cas, la réponse rhéologique en cisaillement enregistrée simultanément démontre que l'état stationnaire n'est toujours pas atteint à l'issue de l'expérience.
- À hauts cisaillements, l'écoulement est homogène et stationnaire. Du glissement aux parois est toujours détecté.
- Les données expérimentales sont convenablement décrites par une unique loi rhéologique de type Herschel-Bulkley, même si on observe un léger décalage entre les profils théoriques et les données expérimentales enregistrées près du seuil d'écoulement.
- D'autres phénomènes observés dans cet échantillon sont encore mal compris : en particulier le comportement rhéologique local est différent selon que l'on impose le cisaillement ou la contrainte. Notons toutefois que les comportements transitoires à cisaillement et à contrainte imposés sont différents. Il se peut que l'état d'équilibre ne soit pas atteint dans certaines expériences. De plus, la valeur de la contrainte seuil définie par rhéologie non linéaire ($\sigma_0 = 53$ Pa) diffère de la valeur trouvée par rhéologie linéaire ($\sigma_0 = 39$ Pa).

4.4.4 Discussion

Cette étude dans une émulsion non flocculée a permis de mettre en évidence l'influence des interactions attractives sur le comportement rhéologique local d'une émulsion concentrée. Deux caractéristiques de l'écoulement sont affectées par ce paramètre :

i) tout d'abord, le glissement aux parois : on observe en effet une déplétion des gouttelettes près des parois accrue dans l'émulsion non flocculée : l'épaisseur des films de glissement est comprise entre 100 à 600 nm dans cette émulsion alors qu'elle reste comprise entre 20 et 60 nm dans l'émulsion flocculée. Il semble que la présence d'interactions attractives dans l'échantillon « maintienne » les gouttelettes à proximité des parois.

ii) le comportement rhéologique local est dans le cas d'une émulsion non flocculée convenablement décrit par une unique loi rhéologique de type Herschel-Bulkley. Ce résultat confirme l'hypothèse avancée dans la section précédente, selon laquelle la destruction des

liens attractifs dans l'émulsion est à l'origine de la modification de son comportement rhéologique sous écoulement.

4.5 Conclusion

	Émulsion A	Émulsion B	Émulsion C
Huile	Silicone, $\eta = 135$ Pa.s, $d = 1,02$	Ricin, $\eta = 0,985$ Pa.s, $d = 0,96$	Ricin, $\eta = 0,985$ Pa.s, $d = 0,96$
Phase continue	eau/glycérol 50 :50	eau	eau
Stabilisant	TTAB à 5,5 % masse	SDS à 8 % masse	SDS à 1 % masse + PvOH à 0,06% masse
ϕ_{eff}	0,75	0,732	0,736
Taille des gouttes	3 μm	0,33 μm	0,33 μm
Floculation	floculée	très floculée	non floculée
Glissement aux parois ?	oui, symétrique, loi en σ^2 , $h_i \simeq 10\text{--}50$ nm	symétrique, \sim constant, $h_i \simeq 20\text{--}60$ nm	oui, dissymétrique, loi en σ^m avec $m = 2,7$ au rotor et 2,27 au stator, $h_i \simeq 100\text{--}600$ nm
Loi rhéologique locale	Herschel-Bulkley	Varie en $f(\sigma)$	Herschel-Bulkley
Profils inhomogènes ?	Non	Oui, coexistence entre 2 bandes fluides près des parois et une zone non cisailée	Oui, légère augmentation de $\dot{\gamma}(x)$ aux parois

TAB. 4.5 – Principales caractéristiques des trois émulsions étudiées expérimentalement.

Les résultats obtenus au cours de cette étude sur trois émulsion distinctes sont rassemblés dans le tableau 4.5.

Les études en rhéologie linéaire effectuées sur ces trois échantillons ont permis de mettre à jour des caractéristiques distinctes de leur microstructure :

-l'émulsion huile silicone/eau/TTAB étudiée par DLS, appelée *émulsion A* est floculée : sa mise en écoulement nécessite la rupture des liens attractifs entre les gouttelettes. En rhéologie linéaire, cela est caractérisé par une sortie du régime linéaire progressive.

-l'émulsion huile ricin/eau/SDS à 8 %, ou *émulsion B*, est également floculée : toutefois son domaine linéaire s'étend sur une gamme de contrainte plus importante que l'émulsion précédente, ce qui suggère que les interactions attractives sont plus fortes dans cette émulsion.

-l'émulsion huile ricin/eau/SDS à 1 %, ou *émulsion C*, n'est pas floculée ; elle sort du domaine linéaire très rapidement et sa contrainte seuil est inférieure à celle des deux autres échantillons.

Les émulsions A et C peuvent être décrites par une unique loi rhéologique de type Herschel-Bulkley. Deux échantillons aux caractéristiques physico-chimique différentes sont bien décrits par une mise en écoulement progressive, incompatible avec une transition « pâte-fluide » discontinue. Ce résultat contredit donc l'approche de Coussot *et al* : dans ces deux systèmes, à l'approche du seuil d'écoulement, le matériau ne subit pas de transition à l'approche du seuil d'écoulement : il reste essentiellement inchangé.

L'émulsion B est caractérisée par un comportement plus complexe. Dans cet échantillon très floculé, il est possible que l'histoire (chargement dans la cellule rhéologique en particulier) ait une influence sur la valeur de la contrainte seuil, ce qui pourrait expliquer la complexité de l'écoulement au voisinage du seuil d'écoulement (où les données sont enregistrées pour des chargements différents), et notamment la dépendance de la contrainte seuil à la contrainte appliquée. Un argument en faveur de cette hypothèse est que cette complexité disparaît dans le cas de l'émulsion non floculée.

À hauts cisaillements, nous avons montré que la loi rhéologique locale de l'émulsion B dépend de la contrainte, ce qui peut s'expliquer par une évolution du nombre de liens attractifs entre gouttelettes sous écoulement. Cet effet n'apparaît toutefois pas dans l'émulsion A, floculée également, peut être parce que les interactions de déplétions sont insuffisantes dans cet échantillon pour avoir un effet notable sur le comportement rhéologique de l'émulsion loin du seuil.

Les profils de vitesse enregistrés dans l'émulsion B sont caractérisés par la présence de deux bandes fluides localisées près des parois : l'origine de ces bandes pourrait être la conséquence d'un changement de la microstructure de l'émulsion près des parois, tel qu'une variation locale de la concentration en gouttelettes. Même si le mécanisme reponsable d'un tel effet n'est pas identifié (il ne s'agit à priori pas, comme nous l'avons vu dans la section 4.3.4, d'un effet de centrifugation), il n'est pas exclu qu'il soit à l'origine des variations du cisaillement local dans l'émulsion. Dans la suite nous présentons un dispositif de diffusion statique de la lumière destiné à mettre en évidence l'apparition éventuelle de gradients de concentration dans le volume de l'émulsion.

À nouveau, cette technique requiert la formulation d'une émulsion diffusant la lumière dans le régime simple. Malheureusement, par manque de temps, nous ne sommes pas parvenus à formuler une émulsion reproduisant le comportement rhéologique particulier de l'émulsion B. Les résultats obtenus avec cette technique sont donc préliminaires.

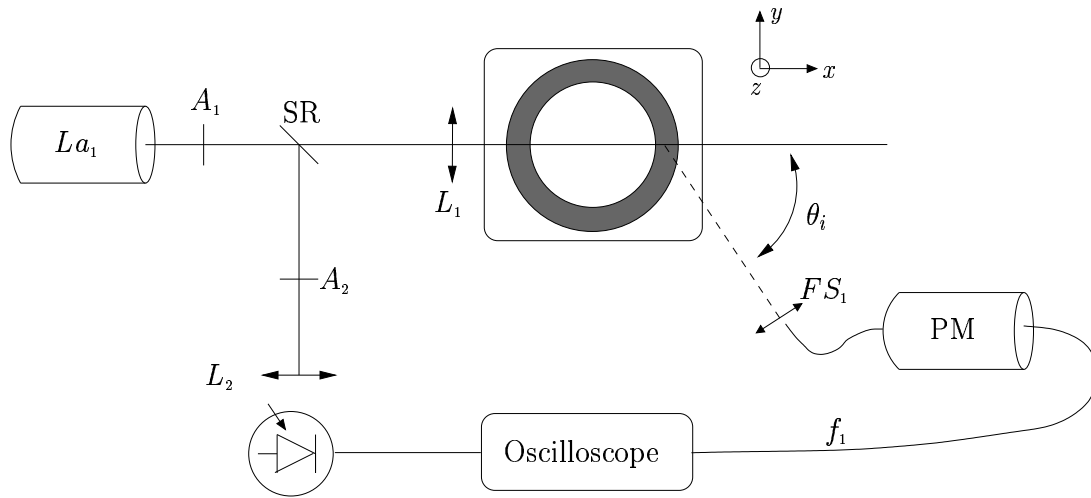


FIG. 4.47 – Dispositif expérimental de diffusion simple de la lumière. Le montage est une adaptation du dispositif de DLS en mode hétérodyne de la figure 2.1, page 37 [97].

4.6 Perspectives : distribution spatiale des gouttelettes dans le volume de l'émulsion

Montage expérimental

Le montage est une adaptation du dispositif de DLS utilisé au début de ce chapitre [97, 103]. L'échantillon est placé dans une cellule de Couette thermostatée en plexiglas transparent. Le rotor de la cellule est contrôlé par un rhéomètre (TA Instruments, AR 1000) lui-même placé sur une table mécanique. Le signal diffusé à un angle θ est focalisé sur le diaphragme d'ouverture d'une fibre optique grâce à un filtre spatial F_S , puis dirigé vers un tube photomultiplicateur (PM). L'image du diaphragme d'ouverture de la fibre par la lentille du filtre spatial sur le faisceau incident définit un volume diffusant V . Les dimensions du volume diffusant sont estimées à $20 \times 20 \times 50 \mu\text{m}$ [97]. Le rhéomètre est déplacé grâce à une table mécanique et ainsi la position du volume diffusant V dans l'entrefer peut être choisie.

Afin de prendre en compte les modulations de l'intensité incidente que l'on impute au laser utilisé et qui sont non négligeables dans notre cas, une portion de l'intensité incidente est enregistrée grâce à une photodiode. Le signal de référence de la photodiode et le signal en sortie du photomultiplicateur sont envoyés sur un oscilloscope. La moyenne de chaque signal sur 1 s est calculée par l'oscilloscope puis transférée sur un PC. On mesure ainsi l'intensité diffusée et l'intensité de référence environ toutes les 3 s. Notons de plus que grâce à la table mécanique, des profils d'intensité peuvent être enregistrés dans l'entrefer de la cellule de Couette. Dix mesures sont alors effectuées en chaque point, afin d'avoir une bonne statistique de mesure. Un profil d'une quarantaine de points est alors enregistré en vingt minutes.

Relation entre intensité diffusée et fraction volumique en gouttelettes

En régime de diffusion simple, la lumière diffusée par une émulsion concentrée où les diffuseurs ne sont pas indépendants est fonction de plusieurs paramètres [22] :

- la densité de diffuseurs dans le volume diffusant ;
- les propriétés individuelles des diffuseurs (leur taille et leur forme) ;
- l'organisation des diffuseurs dans l'émulsion.

Dans les échantillons étudiés la granulométrie des émulsions ne varie pas sous cisaillement ; de plus les contraintes appliquées aux échantillons sont insuffisantes pour déformer les gouttelettes, comme nous l'avons montré dans le paragraphe 4.3.4. En outre la répartition des gouttelettes reste isotrope tout au long des expériences menées : on le vérifie facilement en faisant passer un laser dans l'échantillon et en observant la figure de diffraction en $\theta=0$. Dans les échantillons étudiés, il s'agit d'un anneau qui dénote la répartition isotrope des diffuseurs. Cette figure de diffraction n'évolue pas sous cisaillement : ainsi l'organisation spatiale des diffuseurs dans l'émulsion concentrée reste aléatoire.

La concentration en gouttelettes apparaît donc comme le paramètre prépondérant pour expliquer l'évolution éventuelle de l'intensité diffusée dans notre émulsion concentrée. Afin de quantifier l'effet de la concentration sur l'intensité diffusée, nous avons enregistré l'intensité diffusée dans des émulsions concentrées à 65%, 70% et 75% au milieu de l'entrefer (figure 4.48).

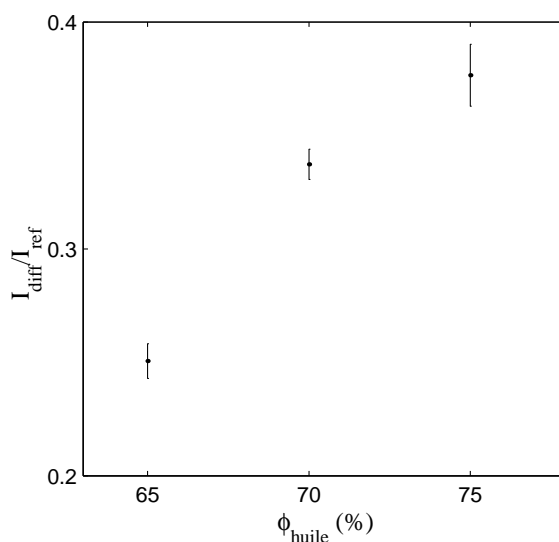


FIG. 4.48 – Intensité de la lumière diffusée au milieu de l'entrefer I_{diff} rapportée à l'intensité de référence I_{ref} en fonction de la fraction massique de l'émulsion en huile.

Cette courbe permet de tirer une relation entre l'intensité diffusée et la fraction massique de l'émulsion. Ce dispositif permettra donc d'évaluer quantitativement l'évolution de la fraction volumique d'une émulsion concentrée en fonction de la position dans l'entrefer et du temps.

Résultats préliminaires sur une émulsion similaire à l'émulsion A.

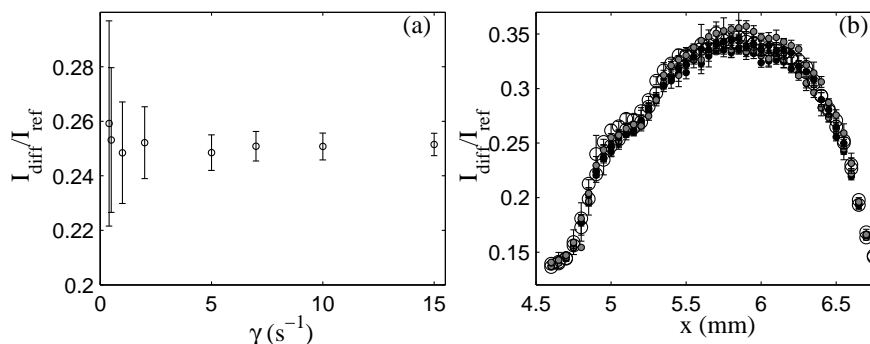


FIG. 4.49 – (a) Intensité de la lumière diffusée au milieu de l'entrefer I_{diff} rapportée à l'intensité de référence I_{ref} en fonction du cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$. (b) Intensité de la lumière diffusée au milieu de l'entrefer I_{diff} rapportée à l'intensité de référence I_{ref} en fonction de la position dans l'entrefer. Six profils de concentration enregistrés à 5000 s d'intervalle sont représentés.

Nous présentons dans ce paragraphe quelques résultats préliminaires obtenus sur un système silicone/eau/glycérol similaire au système étudié par DLS en mode hétérodyne dans le premier paragraphe de ce chapitre. Nous avons appliqué des paliers de cisaillement croissants à l'échantillon puis enregistré l'intensité diffusée en un point situé au milieu de l'entrefer pendant 900 s pour chaque cisaillement appliqué. La moyenne de l'intensité relative I_{diff}/I_{ref} est représentée sur la figure 4.49(a) en fonction du cisaillement. Les barres d'erreur sont les déviations standards correspondantes : elles augmentent sensiblement aux faibles cisaillements où le signal diffusé est davantage bruité. Aucune évolution notable de l'intensité diffusée, et donc de la fraction volumique en gouttelettes, n'est mise en évidence. La figure 4.49(b) représente des profils d'intensité diffusée enregistrés dans le volume de l'émulsion à différents moments après application d'un palier de cisaillement à $10\ s^{-1}$ pendant 30000 s. L'évolution apparente de l'intensité diffusée dans l'entrefer est liée aux modifications des propriétés géométriques du volume diffusant dans l'entrefer et aux effets de réfraction introduits par la courbure de la cellule de Couette. On retrouve en effet cette forme de profils dans des suspension de latex. La relation $I=f(\phi)$ présentée figure 4.48 dépend donc de la position dans l'entrefer et la forme du profil de la figure 4.49 ne traduit pas une déplétion aux parois. Pour obtenir une bonne statistique de mesure, chaque profil représenté ici est obtenu en moyennant 10 profils consécutifs. Les barres d'erreur sont les déviations standards correspondantes. Le premier profil est enregistré juste après le début de l'expérience de rhéologie, et les suivants sont mesurés environ toutes les 5000 s jusqu'à la fin de l'expérience.

Dans ce système, aucune évolution notable de la concentration en gouttelettes sous cisaillement n'est mise en évidence. Ces résultats sont compatibles avec ceux de vélocimétrie

qui montrent que l'ensemble des données de rhéologie locale est bien décrite par une unique loi d'Herschel-Bulkley.

Nous avons cependant validé un dispositif de mesure de fractions volumiques locales en gouttelettes dans une émulsion cisailée. Une des perspectives de ce travail est d'utiliser ce dispositif pour mettre en évidence d'éventuels gradients de fraction volumique dans des émulsions présentant des écoulements inhomogènes, ce qui requiert un travail de formulation préalable.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence et étudié des écoulements inhomogènes dans deux systèmes distincts : une solution de micelles géantes et des émulsions concentrées.

Pour cela, deux techniques de vélocimétrie ont été utilisées : un dispositif de vélocimétrie par diffusion dynamique de la lumière en mode hétérodyne et un montage de vélocimétrie ultrasonore résolu en temps développé au cours de cette thèse avec S. Manneville.

Les résultats expérimentaux obtenus sur une solution de micelles géantes sont exposés dans le chapitre 3.

La courbe d'écoulement des solutions de micelles géantes est caractérisée par l'existence d'un plateau de contrainte σ^* , associé à la nucléation et croissance avec le cisaillement d'une bande de micelles alignées peu visqueuse. Les expériences antérieures ont montré que ce scénario simple de « shear-banding » est souvent beaucoup plus compliqué. En particulier, des dynamiques de l'écoulement local ont été rapportées dans ces systèmes [53], mais leur caractérisation était limitée par la résolution des techniques de vélocimétrie utilisées. Le choix du système étudié a été motivé par les résultats obtenus par Fischer *et al.* par vélocimétrie NMR sur une solution concentrée de CTAB/D₂O à 20 % en masse qui ont mis en évidence l'apparition d'une bande de micelles alignées très visqueuse [42, 43], remettant en cause le scénario de « shear-banding » classique. Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'écoulement local dans ce système par vélocimétrie ultrasonore, à différentes températures. Nous avons également analysé la dynamique de formation des bandes en appliquant des sauts de cisaillement à l'échantillon. Nous avons tout d'abord montré que la phase nématique au repos de ce système est peu visqueuse et rhéofluidifiante. Les profils de vitesse enregistrés dans la phase isotrope à $T = 41^\circ\text{C}$ avec une procédure rhéologique par paliers de cisaillement ont mis en évidence une zone « gelée » similaire à celle observée par Fischer *et al* [42, 43], associée dans nos expériences à l'apparition d'écoulements tridimensionnels, qui pourraient être la conséquence d'une instabilité élastique dans notre système. Les transitoires enregistrés à $T = 41$ et $T = 44^\circ\text{C}$ révèlent un processus de formation de la bande peu visqueuse compliqué, associé à des temps de relaxation extrêmement longs.

La dynamique spatio-temporelle des bandes de cisaillement enregistrée pendant l'ensemble des expériences est caractérisée par des fluctuations de l'interface entre les bandes, corrélée à la dynamique des vitesses de glissement aux parois. Trois pistes d'interprétation de ces résultats ont été avancées :

- des expériences menées dans une cellule rhéologique aux parois rugueuses suggèrent

que ces dynamiques « rapides » de l'écoulement sont gouvernées par la dynamique des films de lubrification aux parois, qui pourrait découler d'une instabilité de type « stick-slip » ;

- certains modèles théoriques récents, en mettant en jeu la dynamique d'une variable structurale du système, permettent de prédire les fluctuations de l'interface entre les bandes de cisaillement [1, 41] ;
- une modulation spatiale de la position de l'interface dans la direction orthoradiale pourrait également, par un effet « stroboscopique », conduire aux dynamiques observées expérimentalement.

Dans le chapitre 4, nous nous sommes intéressés au comportement sous écoulement de trois émulsions concentrées de formulations différentes. À l'aide des dispositifs de vélocimétrie par DLS en mode hétérodyne et ultrasons, nous avons mesuré la courbe rhéologique locale dans trois émulsions concentrées : une émulsion formulée pour la DLS en mode hétérodyne, notée A (émulsion floculée) et deux émulsions compatibles avec la technique de vélocimétrie ultrasonore, qui ne diffèrent que par leur concentration en tensioactif dans la phase continue, notées B (émulsion très floculée) et C (émulsion non floculée). Nous avons ainsi montré que pour les émulsions A et C aux propriétés physico-chimiques bien différentes la mise en écoulement de l'échantillon est continue et bien décrite par un modèle du type Herschel-Bulkley : une description en terme de transition pâte-fluide discontinue ne s'applique pas sur ces systèmes. Le comportement rhéologique de l'émulsion B, qui est caractérisée par l'existence de forces attractives importantes entre les gouttelettes, est fonction de la contrainte appliquée : ce résultat suggère que la microstructure d'une émulsion très floculée évolue sous cisaillement, ce qui peut être une conséquence de la rupture des liens attractifs entre gouttelettes sous écoulement. En outre, des écoulements très inhomogènes ont été mis en évidence dans cette émulsion caractérisés par l'existence des bandes fluides localisées près des parois. Des transitoires enregistrés au voisinage du seuil révèlent que la cinétique de formation de ces bandes est différente au rotor et au stator, ce qui suggère que le mécanisme à l'origine de ces zones fluides diffère aux deux parois.

Ainsi cette étude montre qu'en fonction de la physico-chimie de l'émulsion étudiée les descriptions contradictoires du comportement rhéologique au voisinage du seuil (transition pâte-fluide *vs.* transition continue) peuvent être valables.

Grâce à ces dispositifs résolus spatialement, nous avons également pu étudier l'évolution du glissement aux parois avec la contrainte appliquée. On retrouve une loi de glissement en σ^2 compatible avec les modèles de Meeker *et al* [78, 77] dans l'émulsion A. Dans les deux autres émulsions B et C, les lois de glissement sont très différentes et indiquent que l'existence de forces attractives influe sur la déplétion des gouttelettes près des parois.

Au travers des fluides complexes étudiés au cours de cette thèse est apparue l'importance de mesures locales et résolues en temps pour comprendre les mécanismes en jeu lors de l'écoulement de ces systèmes. Ces systèmes présentent en effet des écoulements inhomogènes d'origines diverses, caractérisés par une dynamique importante. La présence de glissement aux parois est avérée dans les deux systèmes étudiés, et peut être couplée au comportement des échantillons en volume, ce qui rend sa caractérisation indispensable.

Parmi les perspectives de ce travail, on peut citer le développement d'une technique

d'imagerie ultrasonore bi-dimensionnelle susceptible de mettre en évidence d'éventuels rouleaux élastiques dans les micelles géantes. L'existence d'écoulements tridimensionnels est en effet apparue comme une piste intéressante pour expliquer les phénomènes mis en évidence expérimentalement.

L'application de la technique de diffusion statique de la lumière à d'autres échantillons d'émulsions concentrées, afin de montrer l'existence éventuelle de gradients de concentration, fait également partie des expériences futures qui devraient être réalisées.

Bibliographie

- [1] A. ARADIAN et M.E. CATES. « Flow instabilities in complex fluids : nonlinear rheology and slow relaxations ». *E-print cond-mat/0310660*, 2003.
- [2] R. BANDYOPADHYAY, G. BASAPPA, et A. K. SOOD. « Observation of Chaotic Dynamics in Dilute Sheared Aqueous Solutions of CTAT ». *Phys. Rev. Lett.*, 84 : 2022, 2000.
- [3] R. BANDYOPADHYAY et A. K. SOOD. « Chaotic dynamics in shear-thickening surfactant solutions ». *Europhys. Lett.*, 56 : 447, 2001.
- [4] H. A. BARNES. « A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers : its cause, character, and cure ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 56 : 221, 1995.
- [5] H. A. BARNES. « The yield stress – a review or 'παντα ρει' – everything flows? ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 81 : 133, 1999.
- [6] J.-F. BERRET. « Transient rheology of wormlike micelles ». *Langmuir*, 13 : 2227, 1997.
- [7] J.-F. BERRET. « Rheology of wormlike micelles : equilibrium properties and shear banding transition ». *E-print cond-mat/0406681*, 2004.
- [8] J.-F. BERRET, R. GAMEZ-CORRALES, S. LEROUGE, et J.-P. DECRUPPE. « Shear-thickening transition in surfactant solutions : new experimental features from rheology and flow birefringence ». *Eur. Phys. J. E*, 2 : 343, 2000.
- [9] J.-F. BERRET et G. PORTE. « Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles : a master dynamic phase diagram ». *Phys. Rev. E*, 55 : 1668, 1997.
- [10] J.-F. BERRET et G. PORTE. « Metastable versus unstable transients at the onset of a shear-induced phase transition ». *Phys. Rev. E*, 60 : 4268, 1999.
- [11] J.-F. BERRET, D. C. ROUX, et P. LINDNER. « Structure and rheology of concentrated wormlike micelles at the shear-induced isotropic-to-nematic transition ». *Eur. Phys. J. B*, 5 : 67, 1998.
- [12] J.-F. BERRET, D. C. ROUX, et G. PORTE. « Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear ». *J. Phys. II France*, 4 : 1261, 1994.
- [13] J.-F. BERRET et D.C. ROUX. « Rheology of nematic wormlike micelles ». *J. Rheol.*, 39 : 725, 1995.

- [14] J.-F. BERRET, D.C. ROUX, G. PORTE, et P. LINDNER. « Shear induced isotropic-to-nematic phase transition in equilibrium polymers ». *Europhys. Lett.*, 25 : 521, 1994.
- [15] V. BERTOLA, F. BERTRAND, H. TABUTEAU, D. BONN, et P. COUSSOT. « Wall slip and yielding in pasty materials ». *J. Rheol.*, 47 : 1211, 2003.
- [16] E. BERTRAND, J. BIBETTE, et V. SCHMITT. « From shear thickening to shear-induced jamming ». *Phys. Rev. E*, 66 : 060401, 2002.
- [17] P. BOLTENHAGEN, Y. T. HU, E. F. MATTHYS, et D. J. PINE. « Observation of Bulk Phase Separation and Coexistence in a Sheared Micellar Solution ». *Phys. Rev. Lett.*, 79 : 2359, 1997.
- [18] D. BRITO, H.-C. NATAF, P. CARDIN, J. AUBERT, et J.-P. MASSON. « Ultrasonic Doppler velocimetry in liquid gallium ». *Exp. Fluids*, 31 : 653, 2001.
- [19] M. M. BRITTON et P. T. CALLAGHAN. « Two-Phase Shear Band Structures at Uniform Stress ». *Phys. Rev. Lett.*, 78 : 4930, 1997.
- [20] M. M. BRITTON et P. T. CALLAGHAN. « Shear banding instability in wormlike micellar solutions ». *Eur. Phys. J. B*, 7 : 237, 1998.
- [21] M. M. BRITTON et P. T. CALLAGHAN. « Shear banding instability in wormlike micellar solutions ». *Eur. Phys. J. B*, 7 : 237, 1999.
- [22] G. BRUHAT. *Optique*. Dunod, 1997.
- [23] D.M.A. BUZZA, C.-Y.D. LU, et M.E. CATES. « Role of permeation in the linear viscoelastic response of concentrated emulsions ». *J. Phys. II France*, 5 : 37, 1995.
- [24] P. T. CALLAGHAN, M.E. CATES, C.J. ROFE, et J.B.A.F. SMEULDERS. « A study of the « Spurt Effect » in wormlike micelles using nuclear magnetic resonance microscopy ». *J. Phys. II France*, 6 : 375, 1996.
- [25] E. CAPPELAERE, J.-F. BERRET, J.-P. DECRUPPE, R. CRESSELY, et P. LINDNER. « Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system : Evidence of a shear-induced phase transition ». *Phys. Rev. E*, 56 : 1869, 1997.
- [26] E. CAPPELAERE et R. CRESSELY. « Shear history effect on a phase transition under shear of a salt free CTAB solution ». *J. Phys. II France*, 5 : 1611, 1995.
- [27] E. CAPPELAERE, R. CRESSELY, et J.-P. DECRUPPE. « Linear and non-linear rheological behaviour of salt-free aqueous CTAB solutions ». *Colloids and Surfaces A*, 104 : 353, 1995.
- [28] M. E. CATES. « Reptation of Living Polymers : Dynamics of Entangled Polymers in the Presence of Reversible Chain-Scission Reactions ». *Macromolecules*, 20 : 2289, 1987.
- [29] M. E. CATES, T. C. B. MCLEISH, et G. MARRUCCI. « The rheology of entangled polymers at very high shear rates ». *Europhys. Lett.*, 21 : 451, 1993.

- [30] M. E. CATES, J. P. WITTMER, J.-P. BOUCHAUD, et P. CLAUDIN. « Jamming, Force Chains, and Fragile Matter ». *Phys. Rev. Lett.*, 81 : 1841, 1998.
- [31] F. CHARRU et P. BARTHELET. « Secondary instabilities of interfacial waves due to coupling with a long wave mode in a two-layer Couette flow ». *Physica D*, 125 : 311, 1999.
- [32] P. COUSSOT, Q.D. NGUYEN, H.T. HUYNH, et D. BONN. « Avalanche behavior in yield stress fluids ». *Phys. Rev. E*, 66 : 051305, 2002.
- [33] P. COUSSOT, J. S. RAYNAUD, F. BERTRAND, P. MOUCHERONT, J. P. GUILBAUD, H. T. HUYNH, S. JARNY, et D. LESUEUR. « Coexistence of Liquid and Solid Phases in Flowing Soft-Glassy Materials ». *Phys. Rev. Lett.*, 88 : 218301, 2002.
- [34] F. Da CRUZ, F. CHEVOIR, D. BONN, et P. COUSSOT. « Viscosity bifurcation in granular materials, foams, and emulsions ». *Phys. Rev. E*, 66 : 051305, 2002.
- [35] J.-P. DECRUPPE, E. CAPPELAERE, et R. CRESSELY. « Optical and rheological properties of a semi-diluted equimolar solution of cetyltrimethylammonium bromide and potassium bromide ». *J. Phys. II France*, 7 : 257, 1997.
- [36] J.-P. DECRUPPE, S. LEROUGE, et J.-F. BERRET. « Insight in shear banding under transient flow ». *Phys. Rev. E*, 63 : 022501, 2001.
- [37] O. DIAT, D. ROUX, et F. NALLET. « Effect of shear on a lyotropic lamellar phase ». *J. Phys. II France*, 3 : 1427, 1993.
- [38] J.L.A. DUBBELDAM et J. MOLENAAR. « Dynamics of the spurt instability in polymer extrusion ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 112 : 217, 2003.
- [39] A. ECHEVARRÍA, J.R. LEIZA, J.C. de la CAL, et J.M. ASUA. « Molecular weight distribution control in emulsion polymerization ». *AICHE J.*, 44 : 1667, 1998.
- [40] S. M. FIELDING et P. D. OLMSTED. « Flow phase diagrams for concentration-coupled shear banding ». *Eur. Phys. J. E*, 11 : 65, 2003.
- [41] S. M. FIELDING et P. D. OLMSTED. « Spatiotemporal oscillations and rheochaos in a simple model of shear banding ». *Phys. Rev. Lett.*, 92 : 084502, 2004.
- [42] E. FISCHER et P. T. CALLAGHAN. « Is a birefringence band a shear band? ». *Europhys. Lett.*, 50 : 803, 2000.
- [43] E. FISCHER et P. T. CALLAGHAN. « Shear banding and the isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles ». *Phys. Rev. E*, 64 : 011501, 2001.
- [44] P. FISCHER. « Time dependent flow in equimolar micellar solutions : transient behavior of the shear stress and first normal stress induced structures coupled with flow instabilities ». *Rheol. Acta*, 39 : 234, 2000.
- [45] C. GALLEGOS et J. M. FRANCO. « Rheology of food, cosmetics and pharmaceuticals ». *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 4 : 288, 1999.
- [46] J. L. GOVEAS et P. D. OLMSTED. « A minimal model for vorticity and gradient banding in complex fluids ». *Eur. Phys. J. E*, 6 : 79, 2001.

- [47] C. GRAND, J. ARRAULT, et M. E. CATES. « Slow transient and metastability in wormlike micelles ». *J. Phys. II France*, 7 : 1071, 1997.
- [48] J. GÖTZ et K. ZICK. « Local velocity and concentration of the single components in water/oil mixtures monitored by means of MRI flow experiments in steady tube flow ». *Chem. Eng. Technol.*, 26 : 59, 2003.
- [49] E. GUYON, J.-P. HULIN, et L. PETIT. *Hydrodynamique physique*. InterÉditions/Éditions du CNRS, 1994.
- [50] P. HÉBRAUD, F. LEQUEUX, J. P. MUNCH, et D. J. PINE. « Yielding and Rearrangements in Disordered Emulsions ». *Phys. Rev. Lett.*, 78 : 4657, 1997.
- [51] P. HÉBRAUD, F. LEQUEUX, et J.-F. PALIERNE. « Role of permeation in the linear viscoelastic reponse of concentrated emulsions ». *Langmuir*, 16 : 8296, 2000.
- [52] R. L. HOFFMAN. « Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions ». *J. Rheol.*, 42 : 111, 1998.
- [53] W. M. HOLMES, M. R. LÓPEZ-GONZÁLEZ, et P. T. CALLAGHAN. « Fluctuations in shear-banded flow seen by NMR velocimetry ». *Europhys. Lett.*, 64 : 274, 2003.
- [54] Y. T. HU, P. BOLTENHAGEN, E. MATTHYS, et D. J. PINE. « Shear-Thickening In Low-Concentration Solutions Of Worm-Like Micelles II : Slip, Fracture, And Stability Of The Shear-Induced Phase ». *J. Rheol.*, 42 : 1209, 1998.
- [55] Y. T. HU, P. BOLTENHAGEN, et D. J. PINE. « Shear-Thickening In Low-Concentration Solutions Of Worm-Like Micelles I : Direct Visualization Of Transient Behavior And Phase Transitions ». *J. Rheol.*, 42 : 1185, 1998.
- [56] J.A. JENSEN. *Estimation of blood velocities using ultrasound*. Cambridge University Presse, 1996.
- [57] A.-S. KREPPER-WUNENBURGER. « Étude des instabilités de texture induites par un écoulement de cisaillement dans les phases lamellaires lyotropes ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2000.
- [58] R. G. LARSON. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [59] R. G. LARSON et M. DOI. « Mesoscopic Domain Theory for textured liquid crystalline polymers ». *J. Rheol.*, 35 : 539, 1991.
- [60] R.G. LARSON, E.S.G. SHAQFEH, et S.J. MULLER. « A purely elastic instability in Taylor-Couette flow ». *J. Fluid. Mech.*, 218 : 573, 1990.
- [61] L.BÉCU, S. MANNEVILLE, et A. COLIN. « Spatiotemporal dynamics of wormlike micelles under shear ». *Phys. Rev. Lett.*, 93 : 18301, 2004.
- [62] M. LENOBLE, P. SNABRE, et B. POULIGNY. « The flow of a very concentrated slurry in a parallel plate device : influence of gravity. ». *Phys. Fluids*, 17 : 073303, 2005.
- [63] S. LEROUGE et J.-P. DECRUPPE. « Correlations between rheological and optical properties of a micellar solution under shear banding flow ». *Langmuir*, 16 : 6464, 2000.

- [64] S. LEROUGE, J.-P. DECRUPPE, et C. HUMBERT. « Shear banding in a micellar solution under transient flow ». *Phys. Rev. Lett.*, 81 : 5457, 1998.
- [65] A.J. LIU, S. RAMASWAMY, T.G. MASON, H. GANG, et D.A. WEITZ. « Anomalous viscous loss in emulsions ». *Phys. Rev. Lett.*, 76 : 3017, 1996.
- [66] D. LOOTENS, H. Van DAMME, et P. HÉBRAUD. « Giant Stress Fluctuations at the Jamming Transition ». *Phys. Rev. Lett.*, 90 : 178301, 2003.
- [67] M. R. LÓPEZ-GONZÁLEZ, W. M. HOLMES, P. T. CALLAGHAN, et P.J. PHOTINOS. « Shear Banding Fluctuations and Nematic Order in Wormlike Micelles ». *Phys. Rev. Lett.*, 93 : 268302, 2004.
- [68] C.-Y. D. LU, P. D. OLMSTED, et R. C. BALL. « Effects of Nonlocal Stress on the Determination of Shear Banding Flow ». *Phys. Rev. Lett.*, 84 : 642, 2000.
- [69] R. W. MAIR et P. T. CALLAGHAN. « Observation of shear banding in wormlike micelles by NRM velocity imaging ». *Europhys. Lett.*, 36 : 719, 1996.
- [70] R. W. MAIR et P. T. CALLAGHAN. « Shear flow of wormlike micelles in pipe and cylindrical Couette geometries as studied by nuclear magnetic resonance microscopy ». *J. Rheol.*, 41 : 901, 1997.
- [71] S. MANNEVILLE, L. BÉCU, et A. COLIN. « High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids ». *Eur. Phys. J. AP*, 28 : 361, 2004.
- [72] S. MANNEVILLE, J.-B. SALMON, et A. COLIN. « A spatio-temporal study of rheo-oscillations in a sheared lamellar phase using ultrasound ». *Eur. Phys. J. E*, 13 : 197, 2004.
- [73] T. G. MASON et J. BIBETTE. « Emulsification in Viscoelastic Media ». *Phys. Rev. Lett.*, 77 : 3481, 1996.
- [74] T. G. MASON, J. BIBETTE, et D. A. WEITZ. « Elasticity of compressed emulsions ». *Phys. Rev. Lett.*, 75 : 2051, 1995.
- [75] T. G. MASON, J. BIBETTE, et D. A. WEITZ. « Yielding and flow of monodisperse emulsions ». *J. Colloid Interface Sci.*, 179 : 439, 1996.
- [76] T. G. MASON, M.-D. LACASSE, G. S. GREY, D. LEVINE, J. BIBETTE, et D. A. WEITZ. « Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions ». *Phys. Rev. E*, 56 : 3150, 1997.
- [77] S.P. MEEKER, R.T. BONNECAZE, et M. CLOITRE. « Slip and flow in pastes of soft particles : direct observation and rheology ». *J. Rheol.*, 48 : 1295, 2004.
- [78] S.P. MEEKER, R.T. BONNECAZE, et M. CLOITRE. « Slip and flow in soft particle pastes ». *Phys. Rev. Lett.*, 92 : 198302, 2004.
- [79] P. MOLDENAERS et J. MEWIS. « Transient behavior of liquid crystalline solutions of Poly-(BenzylGlutamate) ». *J. Rheol.*, 30 : 567, 1986.
- [80] T. NARAYANAN, O. DIAT, et P. BÖSECKE. « SAXS and USAXS on the high brilliance beamline at the ESRF ». *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. A*, 177 : 1005, 2001.

- [81] P. NOZIERES et D. QUEMADA. « A possible instability mechanism for plug formation in a sheared suspension flow ». *Europhys. Lett.*, 2, 1986.
- [82] P. D. OLMSTED et C.-Y. D. LU. « Coexistence and phase separation in sheared complex fluids ». *Phys. Rev. E*, 56 : 55, 1997.
- [83] B. OURIEV et E.J. WINDHAB. « Transient flow of highly concentrated suspensions investigated using the ultrasound velocity profiler-pressure difference method ». *Exp. Fluids*, 32 : 204, 2002.
- [84] I. PESCHARD, P. Le GAL, et Y. TAKEDA. « On the spatio-temporal structure of cylinder wakes ». *Exp. Fluids*, 26 : 188, 1999.
- [85] A.D. PIERCE. *Acoustics. An introduction to its physical principles and applications*. American Institute of Physics, 1994.
- [86] F. PIGNON, A. MAGNIN, et J.-M. PIAU. « Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum : Identification of flow regimes and rheometric consequences ». *J. Rheol.*, 40 : 573, 1996.
- [87] W.C.K. POON. American Chemical Society Meeting, Washington DC, USA, 2005.
- [88] H. M. PRINCEN. « Rheology of foams and highly concentrated emulsions. II. Experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions ». *J. Colloid Interface Sci.*, 105 : 150, 1985.
- [89] H. M. PRINCEN. « Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 1. Theoretical considerations ». *Langmuir*, 2 : 519, 1986.
- [90] H. M. PRINCEN. « Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 1. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column ». *Langmuir*, 3 : 36, 1987.
- [91] O. RADULESCU et P. D. OLMSTED. « Matched asymptotic solutions for the steady banded flow of the diffusive Johnson Segalman model in various geometries ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 91 : 143, 2000.
- [92] O. RADULESCU, P. D. OLMSTED, J.-P. DECRUPPE, S. LEROUGE, J.-F. BERRET, et G. PORTE. « Time scales in shear banding of wormlike micelles ». *Europhys. Lett.*, 62 : 230, 2003.
- [93] O. RADULESCU, P. D. OLMSTED, et C.-Y. David LU. « Shear-banding in reaction-diffusion models ». *Rheol. Acta*, 38 : 606, 1999.
- [94] L. RAMOS, F. MOLINO, et G. PORTE. « Shear melting in lyotropic hexagonal phases ». *Langmuir*, 16 : 5846, 2000.
- [95] H. REHAGE et H. HOFFMANN. « Viscoelastic surfactant solutions : model systems for rheological research ». *Mol. Phys.*, 74 : 933, 1991.
- [96] D.C. ROUX, J.-F. BERRET, et G. PORTE. « Shear-induced orientations and textures of nematic wormlike micelles ». *Macromolecules*, 28 : 1681, 1995.
- [97] J.-B. SALMON. « *Écoulement d'une phase lamellaire lyotrope : rhéochaos, systèmes dynamiques et vélocimétrie locale* ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2003.

- [98] J.-B. SALMON, L. BÉCU, S. MANNEVILLE, et A. COLIN. « Towards local rheology of emulsions under Couette flow using Dynamic Light Scattering ». *Eur. Phys. J. E*, 10 : 209, 2003.
- [99] J.-B. SALMON, A. COLIN, S. MANNEVILLE, et F. MOLINO. « Velocity Profiles in Shear-Banding Wormlike Micelles ». *Phys. Rev. Lett.*, 90 : 228303, 2003.
- [100] J.-B. SALMON, A. COLIN, et D. ROUX. « Dynamical behavior of a complex fluid near an out-of-equilibrium transition : Approaching simple rheological chaos ». *Phys. Rev. E*, 66 : 031505, 2002.
- [101] J.-B. SALMON, S. MANNEVILLE, et A. COLIN. « Evidence of shear-banding in a lyotropic lamellar phase, Part 1 : time-averaged velocity profiles ». *Phys. Rev. E*, 68 : 051503, 2003.
- [102] J.-B. SALMON, S. MANNEVILLE, et A. COLIN. « Evidence of shear-banding in a lyotropic lamellar phase, Part 2 : temporal fluctuations ». *Phys. Rev. E*, 68 : 051504, 2003.
- [103] J.-B. SALMON, S. MANNEVILLE, A. COLIN, et B. POULIGNY. « An optical fiber based interferometer to measure velocity profiles in sheared complex fluids ». *Eur. Phys. J. AP*, 22 : 143, 2003.
- [104] L. SANDRIN. « *Elastographie impulsionnelle par ultrasons : du palpeur acoustique à l'imagerie ultrarapide* ». Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2000.
- [105] M. SANGALLI, C.T. GALLAGHER, D.T. LEIGHTON, H.-C. CHANG, et M.J. MCCREADY. « Finite-amplitude waves at the interface between fluids with different viscosity : theory and experiments ». *Phys. Rev. Lett.*, 75 : 77, 1995.
- [106] V. SCHMITT, F. LEQUEUX, A. POUSSE, et D. ROUX. « Flow behaviour and shear induced transition near an isotropic/nematic transition in equilibrium polymers ». *Langmuir*, 10 : 955, 1994.
- [107] V. SCHMITT, C.M. MARQUES, et F. LEQUEUX. « Shear-induced phase separation of complex fluids : the role of flow-concentration coupling ». *Phys. Rev. E*, 52 : 4009, 1995.
- [108] F. SCHOSSELER. Discussions privées.
- [109] E.S.G. SHAQFEH. « Purely elastic instabilities in viscometric flows ». *Annu. Rev. Fluid. Mech.*, 28 : 129, 1996.
- [110] N. A. SPENLEY, M. E. CATES, et T. C. B. MCLEISH. « Nonlinear Rheology of Wormlike Micelles ». *Phys. Rev. Lett.*, 71 : 939, 1993.
- [111] S. SUGIURA, M. NAKAJIMA, et M. SEKI. « Preparation of monodispersed polymeric microspheres over 50 μm employing microchannel emulsification ». *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 : 4043, 2002.
- [112] G. WATON, B. MICHELS, A. STEYER, et F. SCHOSSELER. « Shear-induced demixing and shear-banding instabilities in dilute triblock copolymer solutions ». *Macromolecules*, 37 : 2313, 2004.

- [113] E. K. WHEELER, P. FISCHER, et G. G. FULLER. « Time-periodic flow induced structures and instabilities in a viscoelastic surfactant solution ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 75 : 193, 1998.
- [114] A.-S. WUNENBURGER, A. COLIN, J. LENG, A. ARNÉODO, et D. ROUX. « Oscillating Viscosity in a Lyotropic Lamellar Phase under Shear flow ». *Phys. Rev. Lett.*, 86 : 1374, 2001.
- [115] Y. TAKEDA. « Quasi-periodic state and transition to turbulence in a rotating Couette system ». *J. Fluid Mech.*, 389 : 81, 1999.