



**HAL**  
open science

# Simulation et modélisation multiéchelles de la rhéologie des mousses 2D

Sébastien Vincent-Bonnieu

► **To cite this version:**

Sébastien Vincent-Bonnieu. Simulation et modélisation multiéchelles de la rhéologie des mousses 2D. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université de Marne la Vallée, 2006. Français. NNT: . tel-00165161

**HAL Id: tel-00165161**

**<https://theses.hal.science/tel-00165161>**

Submitted on 24 Jul 2007

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

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



Université de Marne-La-Vallée

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Marne-La-Vallée

Spécialité : Physique

Sébastien Vincent-Bonnieu

soutenue le 08/09/2006

## Simulation et modélisation multiéchelles de la rhéologie des mousses 2D

Multiscale simulation and modelling  
of 2D foam rheology

Devant le jury composé de :

Mme Christiane Caroli  
Mme Sylvie Cohen-Addad  
M. Simon John Cox  
M. François Graner  
M. Reinhard Höhler  
M. François Lequeux

Président  
Directeur de thèse  
  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Rapporteur



## Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Physique des Matériaux divisés et des Interfaces de l'Université de Marne-la-Vallée. Je remercie naturellement Michèle Adler de m'y avoir accueilli.

Merci à Sylvie Cohen-Addad et Reinhard Höhler pour m'avoir offert un double encadrement, chacun de manière différente et constructive.

Je remercie Christiane Caroli pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Merci à François Graner et François Lequeux qui ont accepté d'être rapporteurs et merci à Simon Cox d'être membre de mon jury de thèse.

Merci à tous les membres du laboratoire, mais aussi aux bordelais, le service client du Théâtre des Champs-Élysées, les tenanciers de la Butte aux Cailles (et leur tapenade), les mangeurs de cévapčiči (buveurs de rakija) et Jackson Pollock, dont l'écoute, l'entrain et la gaieté m'ont été précieux.

Merci enfin à mes amis et ma famille qui liront, j'en suis convaincu, avec délectation ce manuscrit.



# Table des matières

<b>Notations .....</b>	<b>7</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>9</b>
<b>1 Structure et évolution d'une mousse.....</b>	<b>12</b>
1.1 Structure .....	13
1.1.1 Mousses en 2D .....	13
1.1.2 Fraction de gaz .....	14
1.1.3 Description locale à l'échelle des films de savon .....	15
1.1.4 Polydispersité et désordre topologique .....	15
1.1.5 Réarrangements T1 et T2 .....	15
1.2 Lois gouvernant la structure et son évolution .....	17
1.2.1 Lois de Plateau .....	17
1.2.2 Loi de Laplace.....	18
1.2.3 Vieillissement.....	18
<b>2 Rhéologie des mousses.....</b>	<b>23</b>
2.1 Introduction .....	24
2.2 Description phénoménologique.....	25
2.2.1 Viscoélasticité linéaire .....	25
2.2.2 Contrainte seuil .....	27
2.2.3 Mousse en écoulement .....	29
2.2.4 Effet de mémoire .....	34
2.3 Modèle de Princen.....	36
2.4 Méthodes de simulation numérique .....	38
2.4.1 Modèle Potts.....	38
2.4.2 Modèle de bulles .....	38
2.4.3 Le modèle des vertex.....	40
2.4.4 Surface Evolver .....	40
<b>3 Mise au point d'un modèle numérique .....</b>	<b>42</b>
3.1 Introduction .....	43
3.2 Création des échantillons.....	44
3.2.1 Construction d'une mousse « Voronoi relaxée » .....	44
3.2.2 Types d'échantillons .....	46
3.2.3 Les éléments finis « arc de cercle ».....	47
3.3 Calcul de la contrainte et de la déformation.....	48
3.3.1 Contrainte macroscopique.....	48
3.3.2 Déformation quasi-statique .....	51
3.4 Mûrissement .....	54
<b>4 Contrainte et déformation .....</b>	<b>56</b>
4.1 Forces et allongements à l'échelle des films .....	57
4.1.1 Distribution de longueur des films et histoire rhéologique .....	57
4.1.2 Allongement des films sous l'effet d'une déformation macroscopique imposée.....	60

4.2	Contrainte et déformation à l'échelle mésoscopique .....	70
4.3	Description d'une mousse comme un milieu continu macroscopique .....	73
4.4	Couplage entre les échelles .....	77
<b>5</b>	<b>Écoulement .....</b>	<b>90</b>
5.1	Fluage et mûrissement.....	91
5.1.1	Introduction .....	91
5.1.2	Relaxations viscoélastiques lentes et vieillissement dans les mousses aqueuses : une étude par simulation numérique .....	93
5.1.3	Compléments à l'étude par simulation numérique des relaxations viscoélastiques lentes et du vieillissement dans les mousses aqueuses.....	101
5.2	Description des réarrangements de la structure par des multipôles élastiques....	108
5.2.1	Représentation mésoscopique d'un réarrangement.....	108
5.2.2	Conséquence macroscopique des réarrangements mésoscopiques .....	113
5.2.3	Un modèle multiéchelle de l'écoulement des mousses .....	116
5.2.4	Compléments au modèle multiéchelle .....	129
5.3	Contrainte seuil et écoulement plastique.....	139
<b>6</b>	<b>Elasticité et structure.....</b>	<b>147</b>
6.1	Introduction .....	148
6.2	Elasticité et structure .....	151
6.3	Effet de mémoire .....	157
6.4	Elasticité anisotrope .....	159
	<b>Conclusion.....</b>	<b>161</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>164</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>171</b>

## Notations

Nous répertorions ici les principales notations et symboles utilisés

$a$  arrête d'une bulle hexagonale

$A$  aire d'une mousse 2D

$A_i$  aire de la bulle numéro  $i$

$C_{ij}$  tenseur de Cauchy-Green droit

$d$  distance entre deux T1 successifs

$E$  énergie par une de surface d'une mousse 2D

$G$  module élastique de cisaillement

$G_x$  module élastique pour un cisaillement dans la direction  $x$

$G_y$  module élastique pour un cisaillement dans la direction  $y$

$\mathbf{l}$  vecteur qui relie les deux extrémités du films entre deux vertex voisins

$L$  longueur curviligne d'un film

$m(z)$  coefficient de couplage

$\mathbf{M}$  tenseur de texture

$\mathbf{M}_0$  tenseur de texture dans l'état de référence

$N$  nombre de bulles dans l'échantillon

$\mathbf{n}$  vecteur normal à une interface

$P_{ij}$  tenseur dipolaire d'un réarrangement

$\pi_1, \pi_2$  valeurs propres de  $P_{ij}$

$p$  pression dans une bulle

$r$  distance radiale dans le référentiel polaire

$\langle r \rangle$  rayon moyen des bulles

$R_{ci}$  rayon de courbure du film  $i$

$\mathbf{R}$  référentiel

$R$  taux de réarrangements de bulles par unités de temps et de volume

$s_{ij}$  tenseur de contraintes interfaciales d'une bulle

$s_1$  et  $s_2$  valeurs propres du tenseur de contraintes interfaciales d'une bulle

$\mathbf{t}$  vecteur tangent à une interface

$T$  tension de ligne d'un film en tenant compte des 2 interfaces

$V$  volume effectif d'un réarrangement

$V_b$  volume d'une bulle



x abscisse

X nombre de zones mésoscopiques dans un échantillon

y ordonnée

Y module de Young

z la plus faible parmi les valences des deux bulles voisines à un film donné

$\alpha$  angle entre le film créé lors d'un T1 et la direction perpendiculaire au cisaillement

$\alpha_B$  angle entre le vecteur propre de la contrainte locale correspondant à la valeur propre la plus grande et la direction perpendiculaire au cisaillement

$\gamma$  déformation de cisaillement

$\dot{\gamma}$  taux de cisaillement

$\delta\gamma$  saut de déformation dû à un T1

$\gamma^e$  déformation élastique

$\gamma^p$  déformation plastique

$\phi$  fraction volumique de gaz

$\kappa$  perméabilité d'un film

$\mu_2$  second moment central de la distribution des valences de bulles.

$\nu$  coefficient de Poisson

$\theta$  angle entre un film et l'axe x.

$\sigma_{ij}$  tenseur des contraintes macroscopiques

$\sigma$  contrainte de cisaillement

$\sigma_{xy}^M$  contrainte de cisaillement mésoscopique

$\tau_d$  durée d'un réarrangement

## Introduction

Les mousses aqueuses sont constituées d'empilements denses de bulles de gaz dans un liquide savonneux. Bien que constituées uniquement de fluides, elles peuvent présenter le comportement mécanique d'un solide ou d'un liquide. Solides lorsqu'elles sont soumises à de faibles sollicitations, leur élasticité est alors due à la tension de surface des interfaces liquide-gaz comme l'ont montré les travaux pionniers de Derjaguin ; liquides aux grandes déformations, elles s'écoulent comme un fluide visqueux non-newtonien. Ces propriétés conjuguées à leur faible densité et leur surface spécifique élevée font que les mousses sont mises en œuvre dans des applications industrielles variées : agroalimentaire, cosmétique, production de pétrole, mousses extinctrices, pour n'en citer que quelques unes. Leur structure fait intervenir une hiérarchie d'échelles de longueur : les molécules tensioactives adsorbées aux interfaces liquide-gaz, les films de savon, puis les bulles. La stabilité des mousses et leurs propriétés mécaniques et dynamiques résultent de processus, éventuellement couplés, se produisant à ces différentes échelles si bien qu'une compréhension fondamentale du lien entre processus locaux et comportement macroscopique reste encore un défi à l'heure actuelle.

A l'échelle macroscopique, le comportement rhéologique des mousses est similaire à celui d'autres fluides complexes constitués d'empilements désordonnés de petites unités plus ou moins molles, comme les émulsions concentrées, les microbilles de gel, les pâtes, les phases oignons, voir les milieux granulaires. Dans ces systèmes, on observe une transition de blocage lorsque la contrainte appliquée devient faible ou lorsque la fraction volumique de la phase dispersée croît, des relaxations viscoélastiques lentes fortement couplées au vieillissement, des effets de mémoire rhéologiques ainsi que des écoulements hétérogènes au sein desquels apparaissent des bandes de cisaillement. Ces similarités laissent penser que la constitution physicochimique spécifique des systèmes ne pourrait avoir qu'un effet limité sur les comportements physiques macroscopiques, qui pourraient être contrôlés par des processus à une échelle de longueur mésoscopique. Une question posée est donc de savoir si une description à une échelle mésoscopique, c'est-à-dire de quelques tailles de bulles a priori, est pertinente pour les mousses.

Récemment, plusieurs modèles génériques ont été proposés pour décrire le comportement rhéologique de ces fluides complexes. Les modèles SGR sont basés sur une analogie avec le comportement d'un verre proche de la transition vitreuse, analogie suggérée par les caractéristiques communes à ces fluides : désordre structural, métastabilité et

« piégeage » des petites unités par leurs voisines dans des zones mésoscopiques. A l'état solide, ces systèmes sont bloqués dans des configurations loin de l'équilibre. Mais, ils se fluidifient sous l'effet d'un cisaillement appliqué. Le modèle STZ, initialement proposé dans le contexte des métaux amorphes, est également formulé à une échelle mésoscopique et décrit le système comme deux populations : les zones « bloquées » qui ne se déforment pas et les zones « mobiles » qui se réarrangent irréversiblement sous l'effet d'une contrainte macroscopique appliquée. La transformation d'une zone mobile en une zone bloquée correspond ainsi une déformation plastique. Dans ces modèles, le couplage entre les échelles mésoscopique et macroscopique repose sur un paramètre phénoménologique analogue à une température effective de bruit.

Pour tester les hypothèses de ces modèles, il est crucial de relier quantitativement la microstructure du matériau à la dynamique des réarrangements structuraux et à l'écoulement macroscopique. Il faut aussi modéliser ces réarrangements de zones, comparer les réponses en contrainte ou en déformation aux échelles macroscopique et mésoscopique, et enfin identifier la nature intrinsèque de ces zones dans le cas des mousses.

A volumes de bulles donnés, la structure à l'équilibre d'une mousse contenant une infime fraction de liquide (« mousse sèche ») est telle que l'aire des interfaces liquide-gaz est minimale. Plateau a établi les deux lois qui réalisent cette condition. Par conséquent, l'évolution quasi statique de la microstructure des mousses est entièrement décrite par ces lois et se prête donc bien à des simulations numériques. Un élément clé de ces simulations est de reproduire de manière réaliste les processus topologiques élémentaires de réarrangements : le processus T1 au cours duquel 4 bulles (en 2D) échangent leurs voisins et le processus T2 de disparition d'une bulle. Le code de minimisation de surface « Surface Evolver » est un outil très précis pour simuler ab initio les propriétés rhéologiques statiques des mousses et leur mûrissement.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous introduisons les mousses bidimensionnelles qui seront l'objet de nos simulations par la suite. Nous rappelons les caractéristiques générales de leurs structures et de leur vieillissement. L'objectif du deuxième chapitre est de présenter les propriétés rhéologiques des mousses : viscoélasticité, contrainte seuil, écoulement et effet de mémoire, dont nous donnons une description phénoménologique. Nous présentons le modèle de Princen qui prédit le module élastique et la contrainte seuil d'une mousse 2D ordonnée, ainsi que les différentes méthodes de simulation numérique de la rhéologie des mousses. Nous avons simulé le comportement élastique et l'écoulement de mousses 2D sèches désordonnées contenant un grand nombre de bulles à l'aide du code

Surface Evolver. Le 3<sup>ème</sup> chapitre présente la méthode que nous avons mise au point pour créer de tels échantillons avec des conditions aux limites périodiques à partir d'un pavage de Voronoï que nous relaxons pour satisfaire les lois d'équilibre de Plateau. Nous présentons le principe du calcul de la contrainte par la méthode d'arcs de cercle et précisons comment le mûrissement est implémenté dans la simulation. Enfin, les protocoles des simulations sont décrits. L'objectif du 4<sup>ème</sup> chapitre est d'étudier la contrainte et la déformation à différentes échelles. Nous montrons comment la distribution de longueur des films est liée à l'histoire rhéologique de la mousse. Nous étudions comment on peut définir une échelle de longueur mésoscopique suffisamment grande pour que la mousse puisse être décrite comme un milieu continu mais assez petite pour que les variations des propriétés mécaniques soient spatialement résolues. Enfin, nous nous intéressons au couplage entre ces échelles et le comportement macroscopique. Le 5<sup>ème</sup> chapitre est consacré à l'écoulement des mousses. Tout d'abord, nous nous intéressons au fluage des mousses au cours du mûrissement. Nos simulations montrent quantitativement comment les réarrangements induits par le vieillissement mais dont l'issue est biaisée par la contrainte appliquée, sont à l'origine des relaxations viscoélastiques linéaires lentes des mousses. L'effet d'un réarrangement T1 peut être décrit par un dipôle de forces de tension de surface dans l'esprit des modèles STZ. Le dernier chapitre porte sur le lien entre élasticité et structure topologique. Ceci nous amène à revisiter le modèle de Princen et nous permet de proposer une interprétation de l'effet de mémoire rhéologique observé après un cisaillement de grande amplitude.

# **1 Structure et évolution d'une mousse**

## 1.1 Structure

---

Une mousse est constituée de bulles de gaz empilées dans un liquide savonneux. Un aspect remarquable d'une mousse est l'organisation multiéchelle de sa structure. La brique de base est le film de savon entre deux bulles. Son épaisseur est typiquement comprise entre 10 nm et quelques  $\mu\text{m}$ . A cette échelle, les propriétés de la mousse sont gouvernées par la tension de surface des films. A l'échelle des bulles, dont la taille varie typiquement entre 10  $\mu\text{m}$  et 1 cm, l'empilement est caractérisé par la fraction volumique occupée par les bulles, notée  $\phi$ . Les propriétés macroscopiques, telles que l'évolution temporelle de la structure ou le comportement mécanique, résultent d'une synergie entre phénomènes se produisant aux différentes échelles<sup>1</sup>. Dans un premier temps, nous décrirons succinctement la structure et la topologie d'une mousse, puis dans un deuxième temps les lois qui gouvernent l'évolution temporelle de sa structure.

### 1.1.1 Mousses en 2D

Dans un grand nombre de situations, les mousses ne s'étendent que dans deux directions de l'espace. Ces mousses 2D sont : 1) les mousses de Langmuir, constituées d'une monocouche de tensioactifs adsorbés à l'interface eau-air où coexistent une phase gazeuse et une phase liquide. Elles ont été découvertes par Lösche en 1983 (Lösche, Sackmann & Möhwald 1983); 2) les mousses constituées d'une monocouche de bulles confinée entre deux plaques dans une cellule de Hele-Shaw (Debrégeas Tabuteau & di Meglio 2001, Cantat & Delannay 2005) (cf. Figure 1.1-1a) ; 3) les mousses constituées d'une monocouche de bulles confinées entre une plaque et la surface d'un liquide (Abd el Kader & Earnshaw 1999, Dollet et al 2005a) (cf. Figure 1.1-1b) ; 4) les radeaux de bulles flottant à la surface d'un liquide (Bragg & Lomer 1949; Michael & Michael 2005) (cf. Figure 1.1-1c). Notons que, pour les trois dernières géométries, la structure et son évolution temporelle ou induite par un écoulement sont facilement observables de visu à l'aide de vidéomicroscopie (mousse de Langmuir) et traitement d'images. Les changements de structure vont dépendre de la géométrie utilisée (Cox, Vaz & Weaire, 2003).

---

<sup>1</sup> En toute rigueur, l'échelle des tensioactifs adsorbés aux interfaces devrait aussi intervenir, mais une telle prise en compte dépasse le cadre de cette thèse.

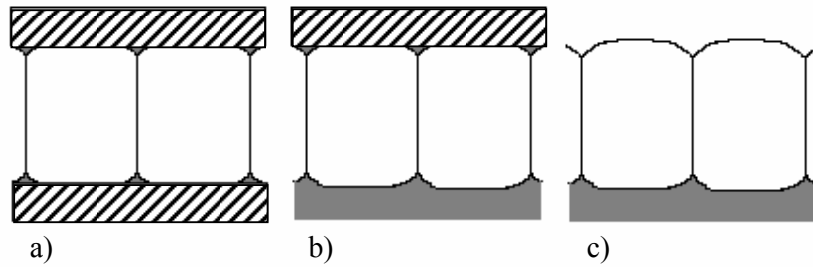


Figure 1.1-1 Représentation schématique d'une monocouche de bulles, vue de côté, dans 3 types de cellule : a) entre les deux plaques d'une cellule de Hele-Shaw, b) entre une plaque et la surface d'un liquide et c) un radeau de bulle flottant sur un liquide. La partie grisée représente le liquide, la partie hachurée les plaques.

### 1.1.2 Fraction de gaz

La fraction (volumique en 3D et surfacique en 2D) occupée par les bulles est un paramètre caractéristique de la structure d'une mousse. Dans une mousse « sèche » ( $\phi$  très proche de 1), les bulles sont polyédriques, les films sont très minces (quelques dizaines de nm d'épaisseur). Les jonctions entre les films appelées bordures de Plateau sont de fines arêtes, ne contenant quasiment pas de liquide à l'instar des jonctions entre arêtes appelées vertex. Dans une mousse « humide » ( $0.64 \leq \phi \ll 1$  pour une mousse 3D et  $0.84 \leq \phi \ll 1$  pour une mousse 2D), les bulles sont quasiment sphériques (cf. Figure 1.1-2).

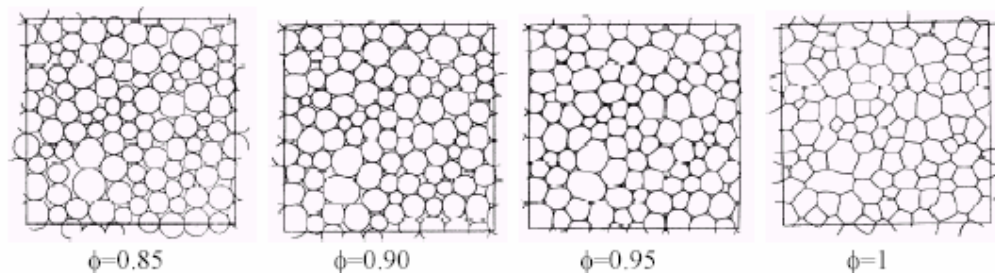


Figure 1.1-2: Structure d'équilibre de mousses 2D obtenue par simulation numérique. Les échantillons sont invariants par translation dans la direction perpendiculaire au plan représenté. On note le passage progressif d'une mousse « humide » à la structure polyédrique d'une mousse sèche lorsque la fraction en gaz  $\phi$  croît (Bolton & Weaire 1990).

### 1.1.3 Description locale à l'échelle des films de savon

En 2D, un film est caractérisé par sa longueur  $\lambda$  et sa tension de ligne T (homogène à une force). T comprend les contributions des deux interfaces liquide-gaz d'un film. L'énergie interfaciale d'une mousse est donnée par la tension de ligne multipliée par la longueur totale des films contenus dans l'échantillon. A l'équilibre, la structure d'une mousse est telle que l'énergie interfaciale liquide-gaz est minimale à surface de bulles donnée.

### 1.1.4 Polydispersité et désordre topologique

La distribution de taille des bulles décrit la polydispersité surfacique à 2D. On la caractérise par les premier et second moments des rayons des bulles.

La distribution de la valence des bulles  $\rho(n)$  définit la polydispersité topologique,  $n$  étant le nombre de voisins d'une bulle donnée. Une mousse est monodisperse topologiquement lorsque la valence des bulles est la même pour toutes les bulles. On caractérise la polydispersité topologique par la valence moyenne des bulles  $\langle n \rangle$  et par le second moment de la distribution des valences, notée  $\mu_2$  (Weaire 2002) :

$$\langle n \rangle = \sum_n \rho(n) n \quad (1.1)$$

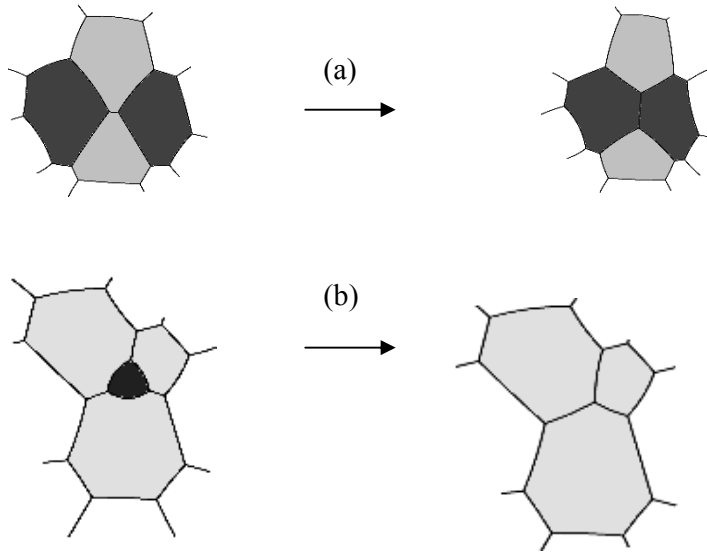
$$\mu_2 = \sum_n \rho(n) (n - \langle n \rangle)^2 \quad (1.2)$$

Notons que dans une mousse 2D infinie,  $\langle n \rangle$  vaut toujours 6 (Stavans 1993).

### 1.1.5 Réarrangements T1 et T2

Sous l'effet d'un cisaillement appliqué ou du vieillissement, les bulles peuvent changer de voisins et/ou disparaître. Ces réarrangements structuraux sont associés à deux types de processus topologiques élémentaires que nous décrivons en 2D: 1) au cours d'un processus T1, 4 bulles échangent leurs voisins comme l'illustre la Figure 1.1-3a ; 2) Un processus T2 correspond à la disparition d'une bulle (cf. Figure 1.1-3b). Le T2 contrairement au T1 est un processus qui ne modifie pas l'équilibre des forces et il n'a lieu que sur des bulles de trois côtés (Teixeira et al 2002).





*Figure 1.1-3 Réarrangements structuraux au sein d'une mousse 2D : (a) Processus T1 : Les 4 bulles impliquées échangent leur voisin. (b) Processus T2 : disparition d'une bulle.*

## 1.2 Lois gouvernant la structure et son évolution

---

### 1.2.1 Lois de Plateau

En 1873, le physicien belge J. Plateau publie un traité (Plateau 1873), démonté plus tard (Taylor 1976), dans lequel il énonce les règles suivantes, gouvernant la structure d'une mousse 3D *sèche* en équilibre mécanique :

- Trois films de savon se rejoignent sous un angle de  $120^\circ$ .
- Les bordures se joignent entre elles, quatre par quatre, au centre d'un tétraèdre régulier (sous un angle de  $109^\circ 28'$ ).

Une telle structure vérifie bien la condition de surface minimale, c'est-à-dire d'énergie minimale à l'équilibre. En 2D, c'est la longueur totale des films qui doit être minimale. Par conséquent, les lois de Plateau se réduisent à une seule condition : A l'équilibre, la structure d'une mousse sèche est telle que les films se rejoignent 3 par 3 sous un angle de  $120^\circ$ . En terme de forces, cela revient à exprimer que la somme des trois forces qui tirent sur chacun des films se joignant à un vertex est nulle. Puisque ces forces sont de même intensité, elles doivent être orientées à  $120^\circ$  les unes par rapport aux autres, dans le voisinage proche du vertex (cf. Figure 1.2-1). Notons que tout vertex à plus de 3 bulles est mécaniquement instable (il sera moins coûteux en énergie de créer un nouveau film).

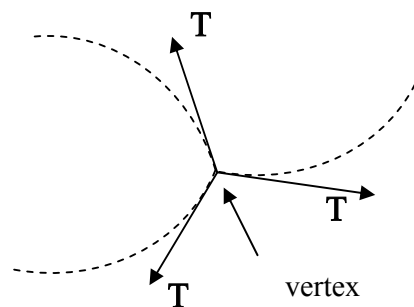


Figure 1.2-1 Equilibre des forces de tension  $T$  agissant à la jonction de trois films représentés en pointillés.

### 1.2.2 Loi de Laplace

En 1803, Laplace et Young ont montré que la pression n'est pas la même de part et d'autre d'une interface fluide. Le saut de pression  $\Delta p$  est donné par les rayons de courbure de l'interface,  $R_1$  et  $R_2$ , et la tension de surface  $T$  qui comporte les contributions des deux interfaces liquide gaz du film :

$$\Delta p = \frac{T}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.3)$$

En 2D, il n'y a qu'un seul rayon de courbure. A l'équilibre dans une mousse, la loi de Laplace doit être vérifiée à chaque interface. Notons que la surpression dans une bulle est d'autant plus grande que la bulle est petite.

### 1.2.3 Vieillissement

D'une manière générale, la structure des mousses évolue au cours du temps sous l'effet du drainage gravitaire et capillaire du liquide dans les films, bordures de Plateau et vertex, du processus de coalescence de bulles voisines et enfin du mûrissement (Weaire 2002). Dans la suite, nous considérerons le mûrissement comme seul et unique processus de vieillissement des mousses que nous étudions. Du point de vue de la bulle individuelle, lorsque deux bulles voisines sont de tailles différentes, la plus petite est généralement<sup>2</sup> en surpression par rapport à la plus grande, la surpression étant donnée par la loi de Laplace. Ceci entraîne, dans la mesure où le film de savon est perméable, une diffusion du gaz de la petite bulle vers la grande Figure 1.2-2. Progressivement, les petites bulles se vident au profit des grandes, si bien que la taille moyenne des bulles croît au cours du temps.

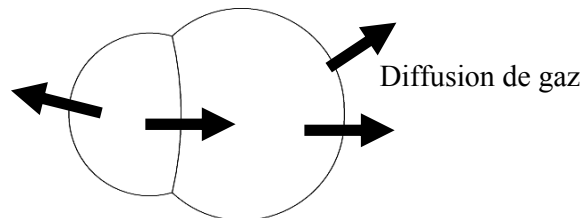


Figure 1.2-2 Schéma de la diffusion de gaz due aux différences de pressions de Laplace.

Du point de vue collectif, un mûrissement prolongé conduit à une distribution de tailles de bulles indépendante de la distribution initiale, si on la décrit en fonction du diamètre des bulles normés par le diamètre moyen à l'âge considéré. Lorsque ce régime statistiquement

autosimilaire, appelé « scaling state » est atteint, la croissance est statistiquement autosimilaire (Thomas, de Almeida, Graner 2006). La Figure 1.2-4 montre l'évolution temporelle d'une mousse 2D dans une cellule de Hele-Shaw (Glazier et al 1987): après un certain laps de temps, les structures deviennent statistiquement identiques à elles-mêmes à un facteur d'échelle près, donné par le rapport des aires moyennes des bulles aux âges considérés par exemple. L'évolution temporelle de l'aire d'une bulles est reliée à sa valence par la loi de von Neumann (Weaire 2002) :

$$\frac{dA_n}{dt} = \frac{\pi}{3} T \kappa (n-6) \quad (1.4)$$

$A_n$  est l'aire d'une bulle avec  $n$  voisins.  $\kappa$  est la perméabilité des films. Il est remarquable que la vitesse de mûrissement d'une bulle individuelle ne dépende que de sa topologie. Comme l'illustre la Figure 1.2-3, une bulle à 6 voisins conserve la même surface, quelques soient la durée du vieillissement ou les contraintes qu'elle subit tant que ceux-ci ne modifient pas sa topologie. Les bulles de valence inférieure à 6 se vident alors que les bulles de valence supérieure à voient leur taille prospérer. La loi de von Neumann s'obtient en écrivant que le flux de gaz à travers un film est proportionnel à la différence des pressions entre les deux bulles qu'il délimite<sup>2</sup>.

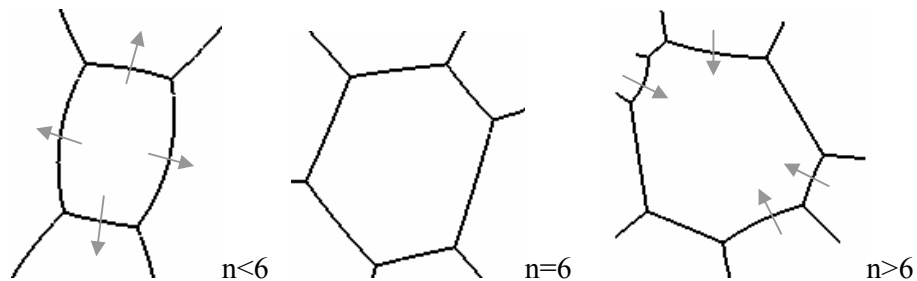


Figure 1.2-3 Bulles avec  $n = 4, 6$  ou  $7$  voisins. On remarque que les centres de courbure des films sont situés à l'intérieur de la bulle pour  $n < 6$ , à l'extérieur pour  $n > 6$ . Les films ne sont pas nécessairement rectilignes pour la valence égale à 6.

<sup>2</sup> Ceci s'exprime par :

$$\frac{dA_n}{dt} = -\kappa \sum_i (p_n - p_i) L_i$$

où  $p_n$  est la pression dans la bulle d'aire  $A_n$ ,  $p_i$  la pression dans sa voisine  $i$ ,  $L_i$  la longueur du film entre les bulles  $n$  et  $i$ . La somme porte sur le nombre de voisins de la bulle  $n$ . La différence  $p_n - p_i$  est donnée par la loi de Laplace (1.3). A l'aide d'un argument géométrique qui relie la courbure des films à  $n$ , on obtient l'équation (1.4).

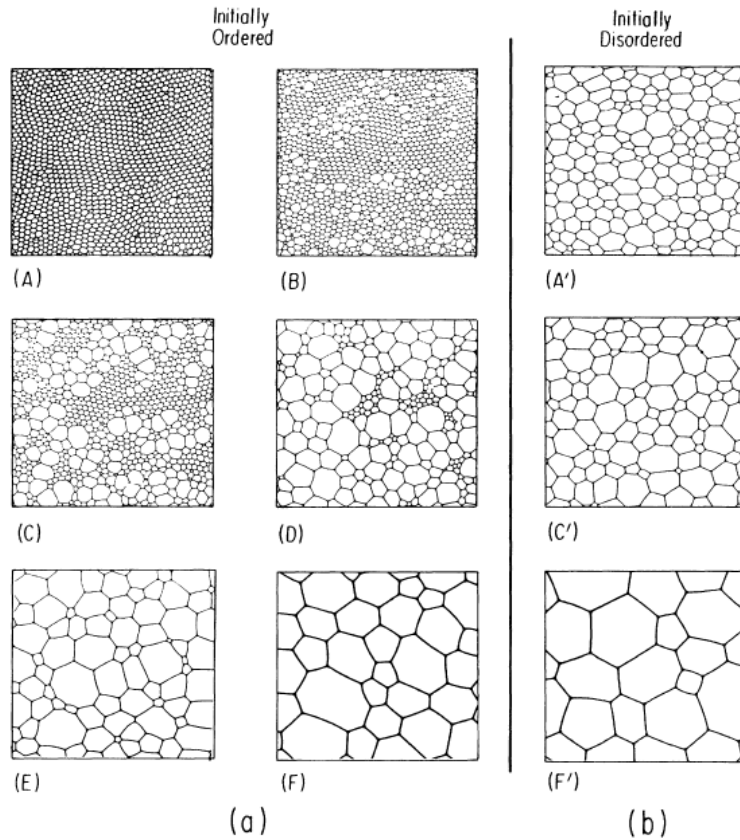


Figure 1.2-4: Photographies de mousses 2D en cellule de Hele-Shaw au cours de leur mûrissement (Glazier et al 1987). (a) structure initialement ordonnée ; les temps sont (A) 1h, (B) 2.5h, (C) 4.8h, (D) 8.6h, (E) 19.9h et (F) 52.3h. (b) structure initialement désordonnée ; les temps sont (A') 2.0h, (C') 21.5h et (F') 166.1h.

Les expériences en 2D (Stavans) et en 3D (Durian et al 1991; Hoballah et al 1997) montrent que le rayon moyen des bulles croît selon une loi de croissance normale :

$$\langle r \rangle^2 - \langle r \rangle_0^2 = K (t - t_0) \quad (1.5)$$

où  $\langle r \rangle$  et  $\langle r \rangle_0$  sont les rayons moyens (1<sup>ers</sup> moments de la distribution) des bulles aux âges  $t$  et  $t_0$ .  $K$  a les dimensions d'une constante de diffusion et dépend entre autres de la solubilité du gaz dans le liquide moussant et de l'épaisseur des films. Cette loi est en accord avec la prédiction théorique basée sur un calcul champ moyen dû à Mullins (Mullins 1986) et avec les simulations numériques (Anderson et al 1985; Glazier & Weaire 1992).

Une première conséquence de l'autosimilarité statistique est que l'évolution de la structure est gouvernée par une seule échelle de longueur caractéristique indépendante, que l'on peut choisir comme  $\langle r \rangle$  par exemple. Ainsi, l'évolution temporelle de tout moment d'ordre  $n$  de la distribution de rayon est donnée par celle de  $\langle r \rangle$ . Une seconde conséquence de l'autosimilarité statistique concerne les propriétés topologiques de la structure. Les expériences 2D (Hele-Shaw) montrent que, dans le scaling state, la distribution des valences des bulles est indépendante de l'âge de la mousse et que le second moment de la distribution des valences  $\mu_2$  converge vers la valeur 1.5 après un laps de temps d'autant plus grand que la perméabilité des films  $\kappa$  est faible (cf. Figure 1.2-5). Des simulations numériques récentes de mousses 2D suggèrent que  $\mu_2$  converge vers 1.2. Les auteurs suggèrent qu'un artefact expérimental pourrait expliquer cette valeur plus faible (Rutenberg & McCurdy 2006). Notons que  $\mu_2$  est une quantité peu robuste, très sensible aux détails expérimentaux ou de la simulation.

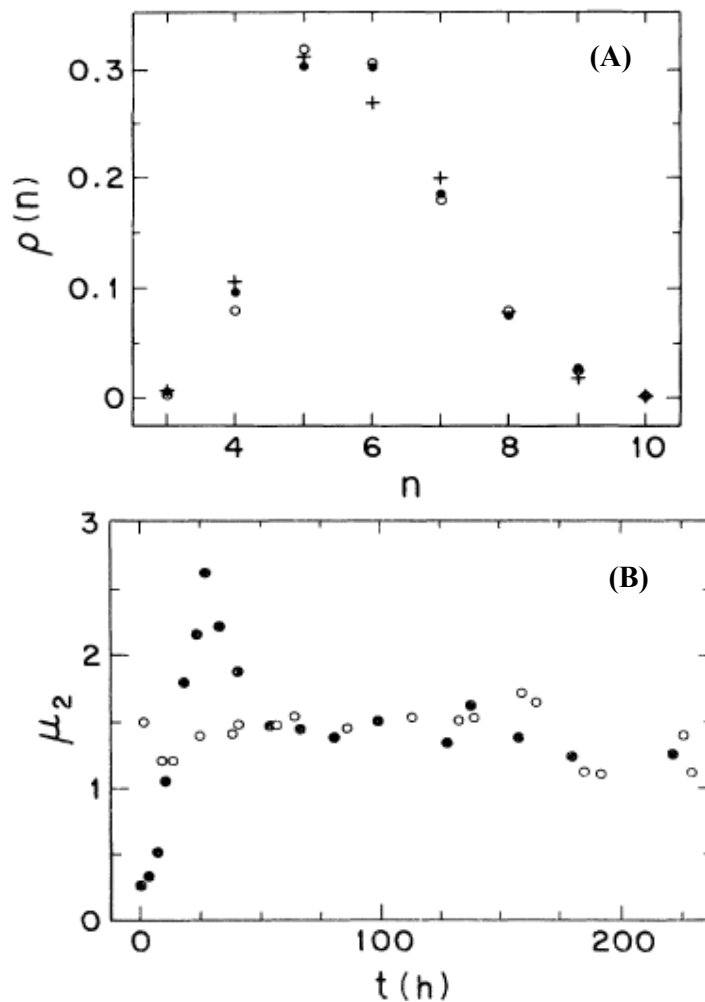


Figure 1.2-5 : Etude expérimentale du mûrissement de mousses 2D (Hele-Shaw) (Stavans 1993): (A) Distribution de la valence des bulles  $\rho(n)$  à 3 âges successifs dans le scaling state.  $n$  est le nombre de voisins d'une bulle. (B) Second moment de la distribution de valence en fonction de l'âge de la mousse. Les disques correspondent à une mousse de structure initiale très ordonnée (quasi hexagonale) et à une constante de mûrissement  $K$  petite (cf. équation (1.5)). Les cercles correspondent à une mousse initialement très désordonnée et à une constante  $K$  élevée.

## **2 Rhéologie des mousses**



## 2.1 Introduction

---

Bien que constituées uniquement de fluides, les mousses présentent le comportement mécanique d'un solide ou d'un liquide selon la contrainte qui leur est appliquée (cf. Figure 2.1-1). L'élasticité des mousses naît du fait que lorsqu'on impose une petite contrainte, les bulles se déforment, donc l'aire des interfaces liquide-gaz  $S$  augmente. Par conséquent la densité d'énergie de surface, par unité de volume  $V$ ,  $T S / V$  croît. Dimensionnellement le module élastique de cisaillement d'une mousse, noté  $G$ , varie comme  $T / R$  où  $R$  est une échelle de longueur caractéristique de la taille des bulles. Si la contrainte de cisaillement appliquée excède une valeur seuil, appelée contrainte seuil et notée  $\sigma_y$ , elle induit des réarrangements de bulles irréversibles et la mousse s'écoule comme un liquide visqueux non newtonien (Höhler & Cohen-Addad 2005). Le passage inverse, c'est-à-dire du comportement liquide à solide, est appelé blocage (Liu & Nagel 1998). Dans la suite, nous considérerons des mousses dont le processus de vieillissement est uniquement dû au mûrissement, et nous présenterons leurs comportements au niveau des phénomènes, puis les modèles analytiques existants qui les prédisent et enfin les méthodes de simulation numériques qui permettent de les étudier.

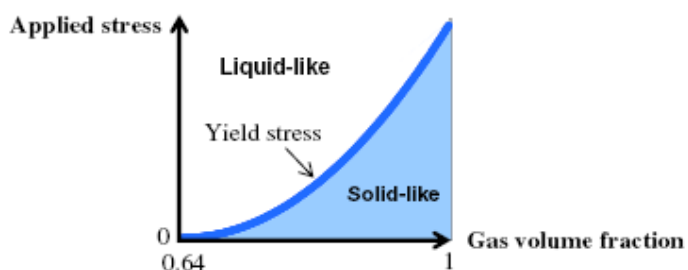


Figure 2.1-1 : Diagramme schématisant les comportements mécaniques solide et liquide des mousses (Höhler & Cohen-Addad 2005).

## 2.2 Description phénoménologique

---

### 2.2.1 Viscoélasticité linéaire

A l'instar d'autres fluides complexes constitués d'empilements désordonnés de petites unités molles, comme les émulsions concentrées, les pâtes molles, les phases oignons, etc., les mousses présentent une réponse rhéologique qui dépend de l'échelle de temps caractéristique sur laquelle elles sont sollicitées et qu'on décrit par le module complexe de cisaillement  $G^*(f) = G'(f) + iG''(f)$ .  $f$  est la fréquence du cisaillement imposé. La Figure 2.1-1 montre l'évolution de  $G^*$  en fonction de  $f$  pour une mousse en cours de mûrissement. Elle révèle un large spectre de temps caractéristique de relaxations, dont certains aspects commencent à être compris à l'heure actuelle. A haute fréquence,  $G''$  croît comme  $f^{1/2}$ . L'origine de cette dissipation anormale, observée également dans les émulsions concentrées (Liu et al 1996) et les pâtes (Derec et al 2003) est attribuée à l'existence de zones faibles. Le désordre de la structure fait que localement dans certaines zones, les bulles peuvent glisser les unes par rapport aux autres au lieu de se déformer lorsqu'un cisaillement macroscopique est appliqué à l'échantillon. En modélisant les zones par des plans faibles orientés aléatoirement, Liu et al. ont prédit théoriquement que le module complexe est de la forme  $G^* = G (1 + i(f/f_c)^{1/2})$  où  $G$  est le module de cisaillement statique et  $f_c$  une fréquence caractéristique (Liu et al 1996). Cette prédiction est qualitativement en accord avec les observations expérimentales.

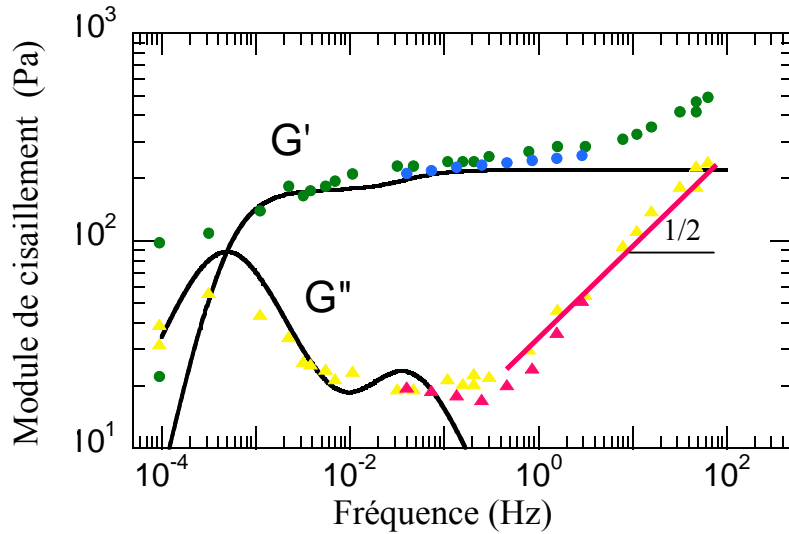


Figure 2.2-1: Evolution, en fonction de la fréquence, du module complexe de cisaillement d'une mousse en cours de mûrissement (Cohen-Addad 2005). La mousse est constituée de mousse à raser Gillette à un âge de 100 min. La figure rassemble les données de différents travaux (Cohen-Addad et al 1998; Gopal & Durian 2003). Les courbes continues représentent les modules calculés par transformation de Laplace à partir de la réponse en fluage.

Aux fréquences intermédiaires,  $G'$  présente un plateau d'amplitude  $G$  qui correspond au module élastique statique des simulations (Kraynik & Reinelt 2004), et  $G''$  présente un minimum assez plat. La dissipation dans ce régime est attribuée à un processus de relaxation structurale, à l'échelle des films, gouvernée par la viscosité dilatationnelle des interfaces liquide-gaz (Cohen-Addad et al 2004). Les simulations numériques montrent que pour les mousses 3D sèches désordonnées polydisperses,  $G$  varie comme (Kraynik & Reinelt 2004) :

$$G \cong 0.25 \frac{T}{R_{32}} \quad (2.1)$$

où  $R_{32}$  est le rapport du 3<sup>ème</sup> moment au second moment de la distribution de rayon des bulles<sup>3</sup>. Une mousse est donc d'autant plus molle que les bulles sont grandes et polydisperses. Enfin, aux très faibles fréquences,  $G'$  décroît et tend vers zéro, et  $G''$  passe par un maximum avant de tendre aussi vers zéro. Ce pic de  $G''$  signale un processus fortement dissipatif à cette échelle de temps caractéristique, ici de l'ordre de  $10^3$  s, que nous étudierons en détail à l'aide de simulations numériques au chapitre 5. Des mesures de fluage (rhéométrie) couplées in situ

<sup>3</sup> aussi appelé rayon de Sauter.

à des mesures du taux de réarrangements des bulles (Diffusion multiple de la lumière<sup>4</sup>) ont montré que ce processus se produit à une échelle mésoscopique de l'ordre de quelques bulles et qu'il est une conséquence des réarrangements intermittents induits par le mûrissement (Cohen-Addad et al 2004): lorsque localement une configuration de bulles devient mécaniquement instable dû à la diffusion du gaz, cette zone mésoscopique se réarrange. Lors de cette transformation, tout se passe comme si la zone devenait temporairement liquide, puis reprenait son élasticité initiale pour être à nouveau susceptible d'emmagasiner de l'énergie élastique. Ces résultats sont en accord qualitatif avec les travaux antérieurs de Gopal & Durian qui identifient le mûrissement comme origine possible du « débloccage » d'une mousse (Gopal & Durian 2003). Cette relaxation à très basse fréquence signifie qu'une mousse se comporte aux temps longs comme un liquide de Maxwell : elle s'écoule. Autrement dit, une mousse en cours de mûrissement peut s'écouler soit sous l'effet d'un fort cisaillement appliqué (cf. Figure 2.1-1) soit sous l'effet du temps dans le domaine élastique.

### 2.2.2 Contrainte seuil

Lorsque la contrainte de cisaillement appliquée dépasse la contrainte seuil  $\sigma_y$ , elle induit des réarrangements structuraux irréversibles et la mousse entre dans un régime rhéologique où elle s'écoule comme un liquide visqueux. Retenons la définition de la contrainte seuil proposée par Larson (Larson 1999) :  $\sigma_y$  est la contrainte constante maximum que l'on peut appliquer à un fluide complexe sans qu'il s'écoule. La déformation de cisaillement correspondante  $\gamma_y$  est appelée seuil d'écoulement. Le passage entre comportements solide et liquide s'observe bien sur les simulations numériques<sup>5</sup> réalisées par Kraynik & Reinelt (Kraynik & Reinelt 2004). La Figure 2.2-2 montre une expérience de « shear start-up » où la déformation de cisaillement appliquée  $\gamma$  croît de manière quasistatique depuis zéro, réalisée sur une mousse 3D désordonnée polydisperse sèche. Initialement, la contrainte de cisaillement augmente linéairement avec la déformation, et la pente de la droite correspondante est égale au module statique de cisaillement  $G$ . Puis, la réponse devient non linéaire et finalement la contrainte varie en dents de scie autour d'une valeur moyenne qui correspond à la contrainte seuil. Ces fluctuations sont produites chaque fois que la contrainte appliquée induit un

---

<sup>4</sup> La spectroscopie DWS (Diffusing-Wave Spectroscopy), basée sur une expérience de diffusion multiple de la lumière cohérente, permet de mesurer la fréquence des réarrangements de bulles à un endroit donné à l'intérieur d'un échantillon 3D opaque de mousse.

réarrangement de bulles. Notons que l'amplitude des fluctuations, normée par la contrainte seuil, diminue lorsque le nombre de bulles dans un échantillon de volume donné augmente. Par conséquent, les rhéomètres actuels ne possèdent pas la résolution nécessaire pour les détecter sur des échantillons 3D macroscopiques qui contiennent typiquement des millions de bulles.

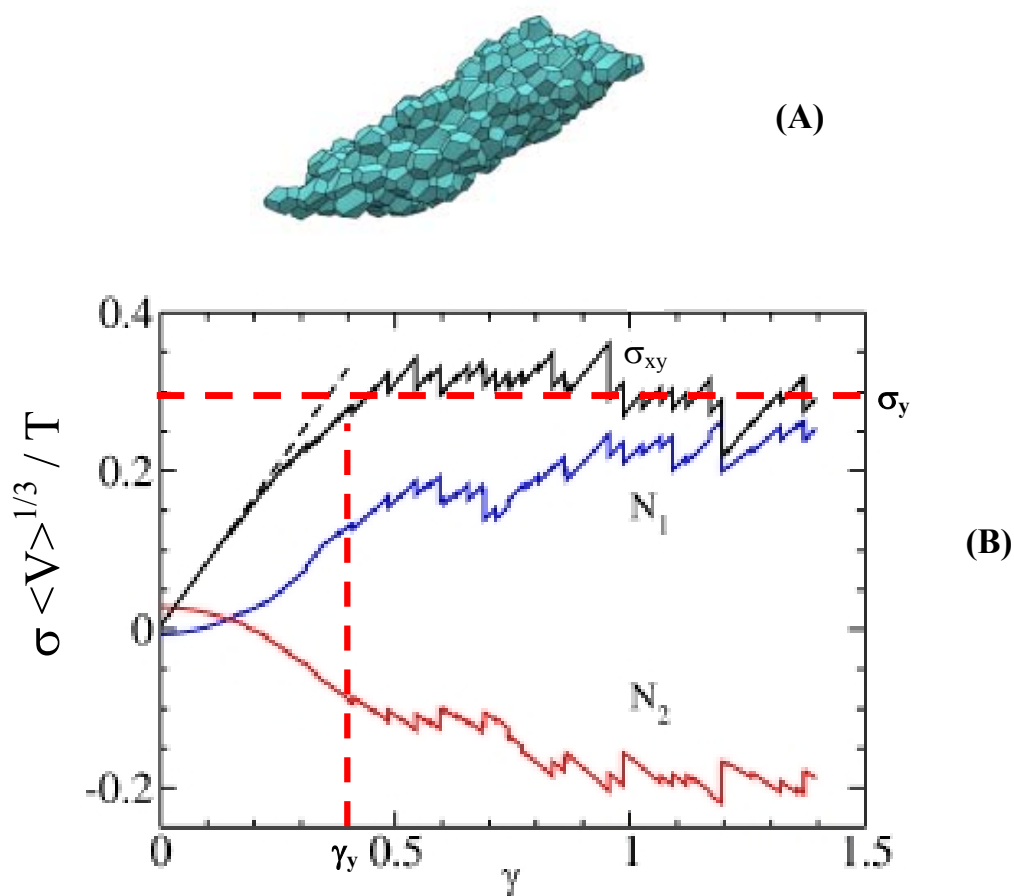


Figure 2.2-2: Simulation numérique (Surface Evolver) d'une simulation quasistatique de « shear start-up » (Kraynik et al 2004). (A) Mousse sèche désordonnée monodisperse de 216 bulles soumise à une déformation de cisaillement  $\gamma = 1.385$ . (B) Evolution quasistatique de la contrainte  $\sigma$  en fonction de la déformation de cisaillement imposée,  $\gamma$ , pour la mousse (A).  $\sigma_{xy}$  désigne la contrainte de cisaillement,  $N_1$  et  $N_2$  sont les deux différences de contraintes normales.  $T$  est la tension de surface,  $V$  le volume d'une bulle.

<sup>5</sup> Ces simulations utilisent le code de calcul de minimisation de surface Surface Evolver.

Les simulations numériques de Kraynik et Reinelt montrent que, pour les mousses 3D sèches désordonnées polydisperses, la contrainte seuil varie comme (Kraynik et al 2004):

$$\sigma_y \cong 0.15 \frac{T}{\langle V_b \rangle^{1/3}} \quad (2.2)$$

où  $\langle V_b \rangle$  désigne le volume moyen d'une bulle. La Figure 2.2-3 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement (normée par le taux de cisaillement imposé  $\dot{\gamma}$ ) mesurée pour une expérience de shear start-up sur des mousses 3D polydisperses et relativement sèches (Khan et al 1988). L'allure est similaire à celle obtenue dans les simulations (cf. Figure 2.2-2). Notons que la contrainte seuil mesurée est inférieure à celle prédite par (2.2), comme on s'y attend compte tenu de la fraction finie de liquide (Höhler & Cohen-Addad 2005).

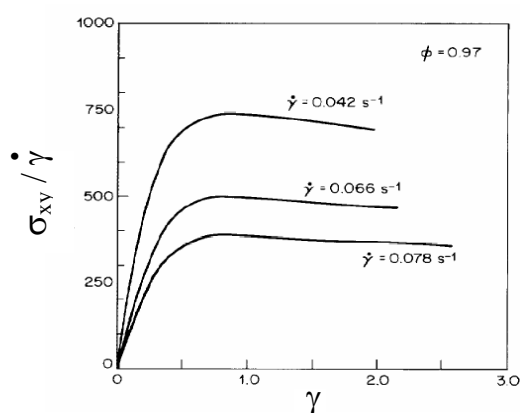


Figure 2.2-3: Expérience de shear start-up quasistatique réalisée pour différents taux de cisaillement constants (Khan et al 1988). Les caractéristiques de la mousse sont :  $\langle r \rangle = 32.5 \mu\text{m}$ ,  $T = 0.046 \text{ N/m}$ ,  $\phi = 0.97$ .

### 2.2.3 Mousse en écoulement

A l'instar des émulsions concentrées, des solutions de micelles géantes, des pâtes molles, voire des milieux granulaires, les mousses soumises à des contraintes de cisaillement supérieures à la contrainte seuil présentent une riche variété de phénomènes d'écoulement, qui restent mal compris à l'heure actuelle. Nous présentons ici quelques faits expérimentaux et numériques principalement sur les mousses 2D.

A l'échelle macroscopique, l'écoulement en régime stationnaire d'une mousse se présente comme celui d'un fluide rhéoamincissant, et peut être décrit en terme de viscosité effective  $\eta_{\text{eff}}$ , définie par :

$$\eta_{eff} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

où le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est déduit du mouvement des frontières de l'échantillon, éventuellement corrigé du glissement si celui-ci est connu : vitesse du cône dans une géométrie cône-plan, vitesse du cylindre en rotation dans une géométrie Couette cylindrique ou encore vitesse de la plaque mobile dans le cas d'un cisaillement plan en translation. Comme le montre la Figure 2.2-4, le comportement effectif peut être décrit par une loi phénoménologique du type Herschel Bulkley, sur une large gamme de taux de cisaillement (Denkov et al 2005; Gopal & Durian 1999; Herzhaft et al 2005; Khan et al 1988):

$$\sigma = \sigma_y + k \dot{\gamma}^n \quad (2.4)$$

$\sigma_y$  est la contrainte seuil introduite au paragraphe 2.2.2. L'exposant  $n$  est compris entre 0.25 et 1, et semble dépendre de la solution moussante. Ce comportement est aussi prédit par les simulations numériques 2D réalisées à l'aide du modèle de bulles (Durian 1995). Notons que le cas  $n=1$  correspond à une loi de Bingham.

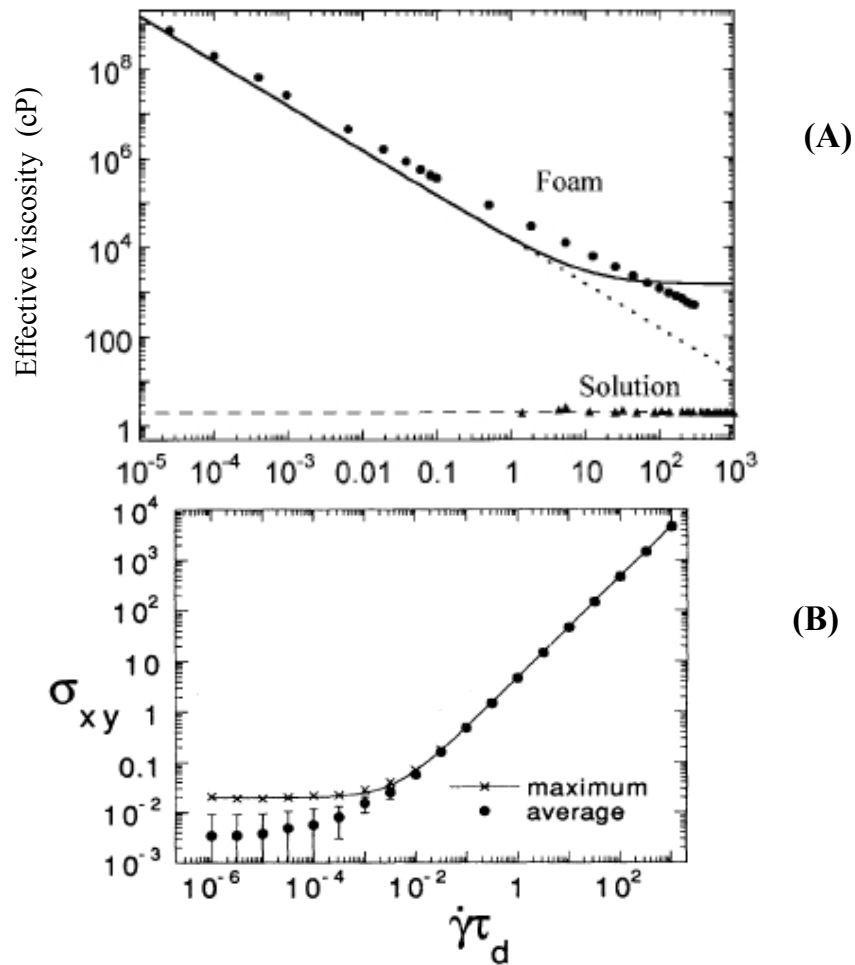


Figure 2.2-4: (A) Viscosité effective en fonction du taux de cisaillement pour une mousse (disques) et pour la solution moussante (triangles) (Gopal & Durian 1999). L'échantillon est constitué de mousse à raser Gillette qui a mûri pendant 100 min. La viscosité est mesurée en géométrie Couette cylindrique (rayon intérieur = 20 mm, entrefer = 4 mm, surfaces rugueuses). La ligne continue représente la loi de Bingham attendue pour cette contrainte seuil  $\sigma_y = 15$  Pa. La ligne en pointillé représente la loi de Herschel Bulkley. Notons que la viscosité d'une mousse est considérablement supérieure à celle de la solution moussante. Ceci est dû à l'élasticité de la mousse. (B) Contrainte en fonction du taux de cisaillement simulée par le modèle de bulles (Durian 1995).  $\tau_d$  est la durée d'un réarrangement.

A l'échelle des bulles, il s'avère que l'écoulement n'est pas toujours homogène et qu'il peut y avoir coexistence de zones solide et liquide, même sous contrainte homogène. Les études expérimentales des bandes de cisaillement dans les mousses ont montré que les profils de vitesse se répartissent en deux catégories. La première correspond au cas où le taux de cisaillement varie continûment à travers l'entrefer. Cette situation est rencontrée dans les



écoulements de mousses 2D en cellule de Hele-Shaw (Debregeas et al 2001) et pour les radeaux de bulles confinés par une plaque supérieure (Wang et al) : la bande cisailée est étroite, toujours localisée près de la paroi en mouvement, et le profil de vitesse varie de manière exponentielle à travers l'entrefer (cf. Figure 2.2-5). L'existence d'une étroite bande de cisaillement systématiquement localisée près de la paroi est prédite par les simulations numériques quasistatiques de mousses 2D sèches en écoulement dans des géométries Couette cylindrique et plan en translation (Cox et al 2004; Kabla & Debregeas 2003), mais pas par les simulations réalisées avec le modèle de bulles (Durian 1995), plus adaptées aux mousses humides.

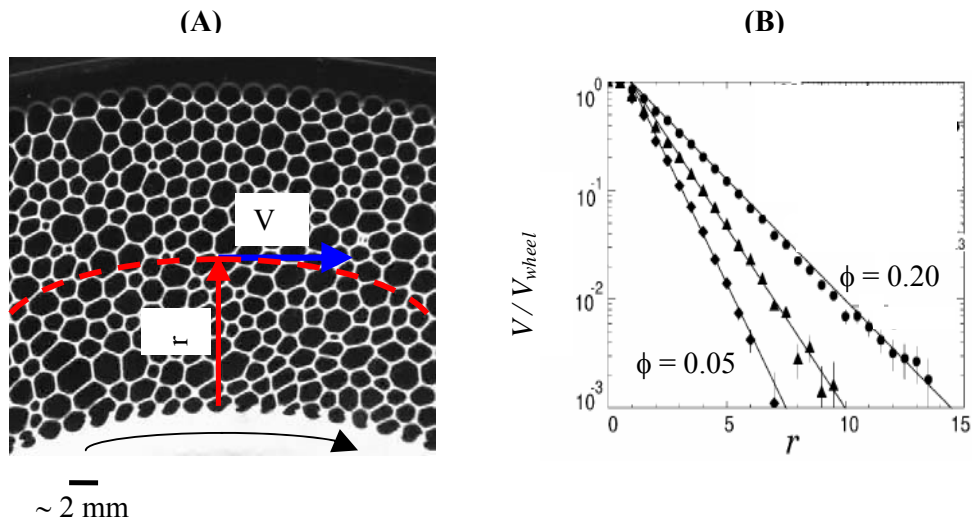


Figure 2.2-5: Mousse 2D dans une cellule de Hele-Shaw en écoulement stationnaire quasistatique (Debregeas et al 2001). (A) Photographie d'un échantillon dans la géométrie Couette cylindrique utilisée. (B) Vitesse orthoradiale, normée par la vitesse du disque intérieur en fonction de la distance radiale  $r$  exprimée en unité de diamètres de bulles, pour 3 fractions de gaz  $\phi$  comprises entre 0.05 et 0.20.

Une seconde catégorie de profils de vitesse, est caractérisée par une discontinuité du taux de cisaillement à la frontière entre la zone fluide et la zone solide. Celle-ci n'est alors pas confinée aux parois. Cette situation est observée notamment en géométrie Couette cylindrique pour les mousses 3D (Rodts et al 2005) et pour les radeaux de bulles non confinés par une plaque (Lauridsen et al 2004). Notons qu'en géométrie Couette cylindrique le taux de cisaillement s'exprime comme  $\dot{\gamma} = r d(V_{\theta}(r)/r)/dr$  où  $V_{\theta}(r)$  est la vitesse dans la direction orthoradiale à une distance  $r$  du cylindre intérieur. La

Figure 2.2-6, qui représente la grandeur  $V_{\theta}(r)/(r\Omega)$  en fonction de  $r$ , montre clairement comment  $\dot{\gamma}$  décroît et s'annule continûment à la frontière de la bande de cisaillement. Enfin, l'équipe de Dennin a récemment étudié l'influence du confinement sur l'écoulement des mousses 2D : elle a clairement montré que la présence ou non d'une plaque supérieure confinant le radeau fait passer d'un écoulement localisé proche des parois latérales à un écoulement homogène (Wang, Krishan & Dennin 2006). Ce comportement a été expliqué par le frottement visqueux des bulles sur la plaque qui semble avoir des conséquences importantes même aux taux de déformation très faibles. Il ressort des études de mousses en écoulement que les phénomènes qui les accompagnent ne sont pas universels (Janiaud Weaire & Hutzler 2006).

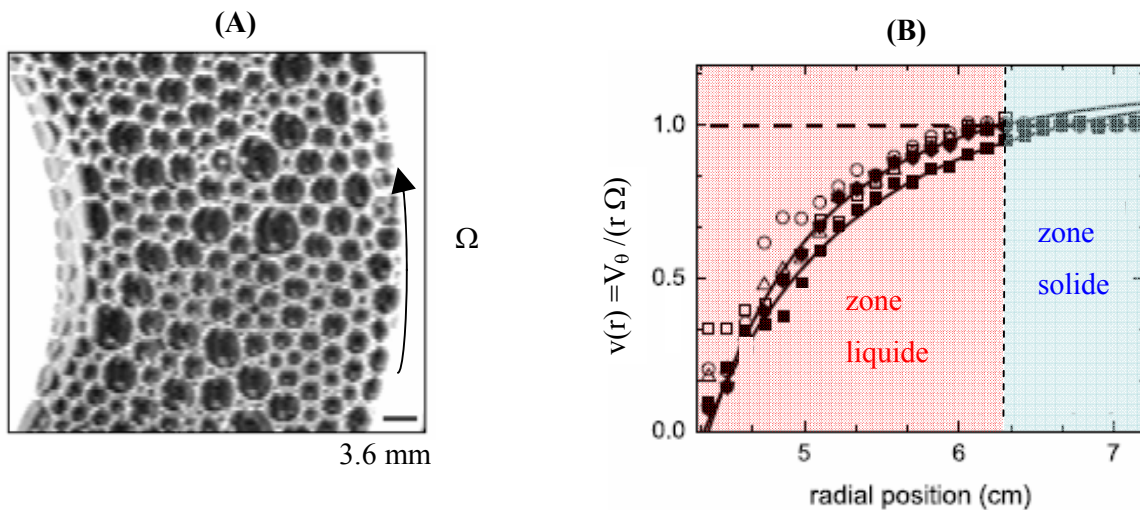


Figure 2.2-6: Écoulement stationnaire quasistatique d'un radeau de bulles non confiné par une plaque supérieure (Lauridsen et al 2004). (A) Photographie d'un échantillon dans la géométrie Couette cylindrique utilisée. (B) Vitesse orthoradiale, normée par la vitesse de rotation solide  $r\Omega$ , en fonction de la distance radiale  $r$ .

#### 2.2.4 Effet de mémoire

Nous avons vu au paragraphe 2.2 que les relaxations viscoélastiques lentes sont reliées au couplage entre vieillissement et dynamique. Nous allons décrire ici une autre conséquence de couplage. Les mousses présentent des effets de mémoire rhéologique : leurs propriétés rhéologiques et leur dynamique locale dépendent de l'histoire des déformations subies.

Considérons le protocole suivant : laissons mûrir une mousse pendant un temps d'attente donné, puis imposons lui à l'instant  $t_p$  une déformation de cisaillement oscillatoire d'amplitude proche du seuil d'écoulement afin d'induire des réarrangements. Après avoir ainsi perturbé sa structure pendant un bref instant, nous mesurons son module élastique de cisaillement  $G$ . La Figure 2.2-7 montre qu'à l'issue d'une telle perturbation,  $G$  est fortement diminué, puis qu'il relaxe progressivement vers la valeur qu'il aurait eu si la mousse n'avait pas été sollicitée (Höhler et al 1999). Un tel ramollissement transitoire est similaire à des effets observés dans les pâtes molles (Cloitre et al 2000; Derec et al 2003; Ozon et al 2003) ou les verres polymères. Ces systèmes présentent une dynamique vitreuse et l'effet de mémoire est prédit par le modèle de la rhéologie des « milieux mous vitreux »<sup>6</sup> (Cates & Sollich 2004; Sollich et al 1997). Dans ce contexte, le système est décrit comme un ensemble de zones mésoscopiques distribuées dans un paysage de puits d'énergie potentielle élastique, et comme dans les verres, il vieillit de sorte que les zones se réarrangent de moins en moins souvent et sont piégées dans des puits de plus en plus profonds au cours du temps. Les réarrangements induits par un cisaillement appliqué redistribuent les zones et remplissent à nouveau les puits peu profonds. On dit que le système est rajeuni par le cisaillement appliqué. A l'issue d'une perturbation du type représenté dans l'insert de la Figure 2.2-7, les zones dans les puits peu profonds se réarrangent rapidement, la dynamique locale est accélérée. Ces réarrangements réduisent temporairement la capacité du matériau à emmagasiner de l'énergie élastique. Par conséquent, le module élastique est diminué de manière transitoire. Si l'effet de mémoire observé sur les pâtes molles s'interprète bien dans le cadre du modèle des milieux mous vitreux, ce n'est pas le cas des mousses. Lorsqu'au cours du protocole décrit plus haut, on mesure la fréquence des réarrangements par diffusion multiple de la lumière cohérente (spectroscopie DWS), on observe qu'à l'issue de la perturbation, la dynamique est ralentie et qu'elle relaxe progressivement vers celle d'une mousse mûrissant sans perturbation (Cohen-Addad & Höhler 2001). Les mousses, bien que ramollies par un cisaillement, n'en sortent

---

<sup>6</sup> Dans la littérature ce modèle est appelé Soft Glassy Rheology model ou modèle SGR.

donc pas pour autant rajeunies. Dans l'esprit d'un modèle SGR revisité, en prenant en compte la dynamique intrinsèque des mousses due à leur mûrissement, ce ralentissement de la dynamique peut être interprété comme le temps nécessaire pour que, grâce au mûrissement, la distribution des déformations mésoscopiques modifiée par le cisaillement se reconstitue. La loi d'échelle ainsi prédite, qui relie l'échelle de temps caractéristique du ralentissement à l'amplitude du cisaillement et l'âge auquel la mousse est perturbée est qualitativement en accord avec les données expérimentales (Cohen-Addad & Höhler 2001).

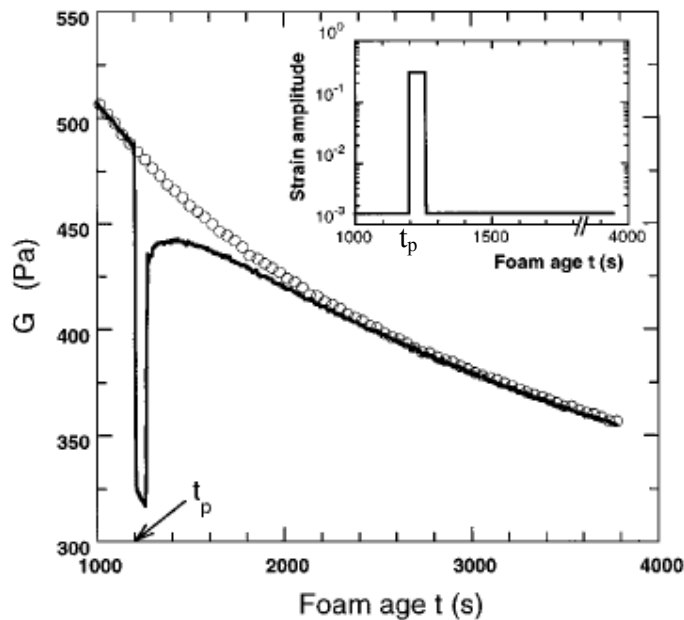


Figure 2.2-7 : Effet de mémoire rhéologique observé sur une mousse 3D en cours de mûrissement après un cisaillement appliqué de façon à induire des réarrangements dans la structure (Höhler et al 1999). Le module élastique de cisaillement  $G$  est représenté en fonction de l'âge de la mousse pour une mousse mûrissant sans perturbation (cercles) et pour une mousse soumise au protocole de cisaillement décrit dans l'insert (courbe continue).  $t_p$  désigne le début de la perturbation mécanique. L'échantillon est constitué d'une mousse Gillette.

## 2.3 Modèle de Princen

Nous présentons ici le modèle théorique dû à Princen qui prédit le module élastique, la contrainte seuil et le seuil d'écoulement d'une mousse sèche 2D de structure hexagonale (Princen 1983). Considérons une telle mousse entre deux plaques parallèles. Lorsque l'une des plaques est entraînée à vitesse constante parallèlement à l'autre, la mousse est soumise à un cisaillement simple uniforme dans l'entrefer. Chaque couche de bulles se déplace parallèlement aux plaques, relativement les unes par rapport aux autres. L'empilement étant compact, ceci ne peut se faire que si les bulles se déforment (cf. Figure 2.3-1). Pour un cisaillement quasistatique, la mousse a une structure d'équilibre à chaque instant, qui satisfait donc aux lois de Plateau (cf. paragraphe 1.2.1) : les angles entre films doivent être égaux à  $120^\circ$ . Notons que les milieux des films et les centres des bulles ont un mouvement affine.

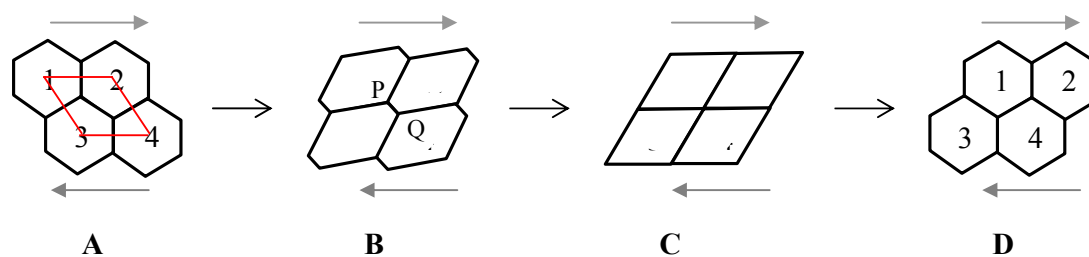


Figure 2.3-1 : Schéma représentant une mousse 2D hexagonale soumise à un cisaillement simple : (A) non déformée, (B) avec une déformation  $0 < \gamma < 1.1$ , (C) au seuil d'écoulement, (D) juste après le réarrangement T1.

Lorsque la déformation croît, deux points tels que P et Q (cf. Figure 2.3-1) se rapprochent progressivement jusqu'à se confondre. Le film PQ disparaît et on obtient un vertex à 4 sommets mécaniquement instable. Il s'ensuit un réarrangement topologique T1, à l'issue duquel la couche supérieure est translaturée d'une bulle par rapport à la couche inférieure : la mousse s'est écoulee. La déformation auquel le T1 se produit est identifiée au seuil d'écoulement  $\gamma_y$ .

Pour calculer  $\gamma_y$ , on considère une cellule élémentaire qui connecte les centres de 4 bulles proches voisines (cf. parallélogramme sur la Figure 2.3-1 A). Si  $a$  est la longueur d'un

film, la largeur de cette cellule est égale à celle d'une bulle, soit  $a\sqrt{3}$ , et sa hauteur vaut  $3a/2$ . Le T1 se produit lorsque la couche supérieure est translatée d'une distance égale à la largeur d'une bulle par rapport à la couche inférieure, ce qui correspond à la déformation :

$$\gamma_y = \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (2.5)$$

La contrainte de cisaillement exercée sur la base de la cellule élémentaire s'obtient à partir de la force de tension de surface qui agit sur la base de la cellule. Au seuil d'écoulement, sa projection dans la direction du cisaillement est :  $2T \cos(60^\circ)$ . Puisqu'il y a  $1/a\sqrt{3}$  cellule élémentaire par unité de longueur, on déduit la contrainte seuil :

$$\sigma_y = \frac{T}{2\sqrt{3}a} \quad (2.6)$$

Finalement, on peut estimer le module de cisaillement à l'aide de la relation de Hooke :

$$G \cong \frac{\sigma_y}{\gamma_y} = \frac{T}{4a} \quad (2.7)$$

## 2.4 Méthodes de simulation numérique

### 2.4.1 Modèle Potts

Le modèle Potts est largement utilisé pour étudier la croissance des grains dans les métaux polycristallins (Grest et al 1988), de cellules biologiques (Graner & Glazier 1992) et le mûrissement des mousses (Glazier et al 1990). Il constitue une généralisation du modèle d'Ising (Wu 1984). Pour les simulations de mousse, il est basé sur une représentation discrète de l'espace dans laquelle la valeur du numéro distingue les régions occupées par chacune des bulles : A chaque bulle correspond une valeur donnée unique de numéro<sup>7</sup> (cf. Figure 2.4-1). Une énergie est associée aux numéros situés à l'interface entre deux régions, et une simple dynamique de numéros permet de simuler le mûrissement. En ajoutant un terme supplémentaire à l'hamiltonien du système, on peut empêcher le mûrissement et déterminer à volumes en 3D (ou surfaces en 2D) de bulles données une structure d'énergie minimale (Jiang et al 1999). Ce calcul est réalisé à l'aide d'un algorithme de type Monte Carlo. Notons que le Modèle Potts a été raffiné afin de tenter de décrire un écoulement de cisaillement et prendre en compte la dissipation visqueuse intrinsèque dans les mousses 2D (Jiang et al 1999). Le modèle Potts permet de simuler efficacement l'évolution de mousses contenant un très grand nombre de bulles, mais il n'est pas adapté pour représenter précisément la structure des bulles.

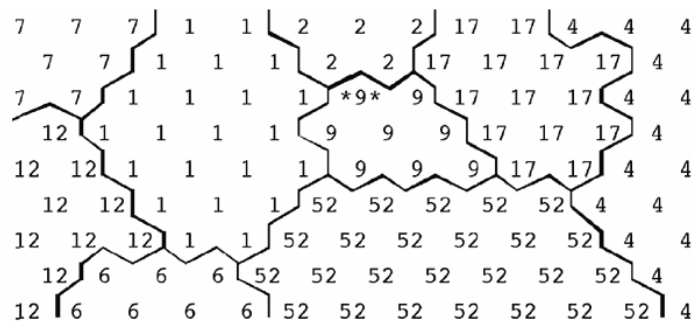


Figure 2.4-1 Simulation de l'évolution d'une mousse 2D à l'aide du modèle de Potts. Chaque numéro (valeur de numéro) correspond à une bulle donnée. (Holm & Battaile 2001)

### 2.4.2 Modèle de bulles

Dans le cadre du modèle 2D de bulles proposé par Durian (Durian 1997; Gopal & Durian 1995), la structure de la mousse est décrite par la position des centres des bulles et

leurs rayons (cf. Figure 2.4-2). La dissipation est modélisée comme une friction entre bulles voisines : la force de friction est proportionnelle à la vitesse relative d'une bulle par rapport à sa voisine<sup>8</sup>. De plus, on décrit l'interaction élastique entre bulles proches voisines qui devient non nulle si la distance entre leurs centres est inférieure à la somme de leurs rayons respectifs : l'interaction est représentée par une énergie potentielle répulsive de forme harmonique. En effet, les simulations numériques à l'aide du code Surface Evolver ainsi qu'un argument analytique montrent qu'en 2D, l'interaction élastique entre deux bulles écrasées l'une contre l'autre est décrite en très bonne approximation par une interaction de paire harmonique (Lacasse et al 1996b). La déformation de la mousse sous l'effet du déplacement des parois qui la délimitent et de l'interaction des bulles est prédite à l'aide d'un algorithme de dynamique moléculaire. Le modèle de bulles permet de simuler les écoulements quasistatiques ou non de mousses 2D afin d'étudier leur loi de comportement, la dynamique des réarrangements induits par un cisaillement ou encore la transition solide-liquide en fonction de la fraction liquide (Durian 1997). En 3D, l'énergie potentielle élastique d'une bulle écrasée entre deux plans est harmonique tant que la bulle est peu déformée mais elle devient fortement non harmonique aux grandes déformations<sup>9</sup>. Dans une mousse le potentiel dépend du nombre de proches voisins de la paire de bulles en interaction (Lacasse et al 1996a; Lacasse et al 1996b; Morse & Witten 1993). Ces effets ont été pris en compte pour généraliser le modèle de bulles à 3D et simuler l'écoulement de mousses (Gardiner et al 2000).

---

<sup>7</sup> Le nombre total de bulles est égal au nombre de valeurs différentes de numéros.

<sup>8</sup> Dans une approche champ moyen, la force est proportionnelle à la vitesse de la bulle relative à la vitesse moyenne de toutes ses voisines.

<sup>9</sup> Pour les bulles quasi sphériques, l'énergie élastique varie quadratiquement avec la déformation et l'écart relatif entre l'approximation quadratique et le calcul exact dû à Lacasse est inférieur à 2% pour les déformations en dessous de 1% (Lacasse et al 1996b).



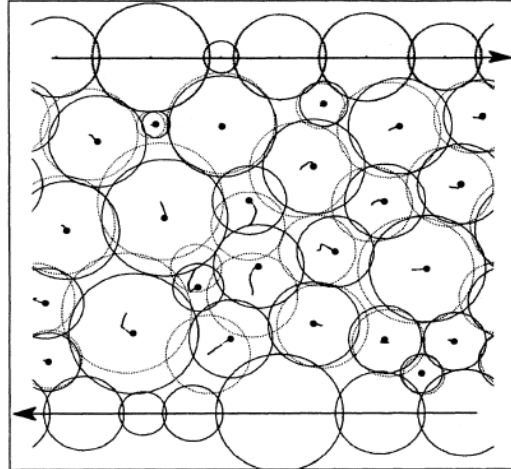


Figure 2.4-2: Echantillon polydisperse de mousse sèche 2D soumis à un taux de cisaillement constant (Durian 1995). Les configurations de bulles sont représentées avant (cercles pointillés) et après (cercles pleins) un réarrangement induit par une petite déformation imposée ( $\gamma = 10^{-5}$ ). Les trajectoires et positions finales des centres de bulles sont indiquées.

### 2.4.3 Le modèle des vertex

Le modèle des vertex, dû à Kawasaki et al, vise à décrire l'écoulement de mousses 2D sèches. Il consiste à simplifier considérablement la description de la structure de la mousse : seules les positions des vertex sont prises en compte et les films sont ignorés (Okuzono et al 1993). La dynamique de la mousse est obtenue à partir d'équations approchées du mouvement des vertex qui prennent en compte de manière schématique la dissipation. Les approximations de ce modèle réduisent le temps de calcul, mais aussi la précision des résultats.

### 2.4.4 Surface Evolver

Surface Evolver est un code de calcul de minimisation de surface (Brakke 1992). Puisqu'à l'équilibre, une mousse a une structure correspondant au minimum d'énergie interfaciale et donc au minimum de surface des interfaces liquide-gaz, ce code peut être utilisé pour déterminer numériquement la structure d'équilibre d'une mousse avec des conditions aux limites données. Il permet ainsi de prédire l'évolution quasistatique d'une mousse 2D ou 3D, polydisperse ou non, désordonnée ou cristalline, sèche ou contenant une faible fraction liquide. Le principe du calcul consiste à discrétiser en éléments finis chaque interface et à raffiner le maillage de façon à obtenir la précision voulue. On réalise une expérience rhéologique numérique dans la limite quasistatique en imposant pas par pas de petites variations des conditions limites. Notons que, la pression de Laplace étant bien trop faible

pour comprimer de manière significative le gaz à l'intérieur d'une bulle, le volume de chaque bulle est maintenu constant au cours d'une déformation imposée. De plus, on peut aussi simuler l'évolution d'une mousse sèche en cours de mûrissement. L'atout principal de Surface Evolver est qu'il ne repose sur aucune approximation de la structure ou de l'interaction entre bulles et qu'il est très précis, uniquement à l'équilibre. Dès que l'on prend en compte des réarrangements, on introduit un cut-off (détailé dans le chapitre suivant) et ainsi une approximation. Le prix à payer est la restriction au régime quasistatique, de longs temps de calcul et une grande capacité de mémoire nécessaires pour simuler de grandes structures notamment en 3D.

### **3 Mise au point d'un modèle numérique**

## 3.1 Introduction

---

Les considérations suivantes nous ont amené aux choix et aux solutions présentées dans ce chapitre :

- Puisque notre but est de relier le comportement macroscopique quasistatique à la microstructure, celle-ci doit être représentée précisément par la simulation. Ce critère a orienté notre choix vers des simulations par minimisation de l'énergie interfaciale et le code de calcul Surface Evolver.
- Puisque nous souhaitons étudier plusieurs aspects de la rhéologie des mousses, le temps de calcul des simulations individuelles ne doit pas être excessif, compte tenu du cluster de calcul constitué de processeurs du type PC dont nous disposons à l'Université de Marne-la-Vallée. Ce critère exclut une étude 3D et il oriente vers les mousses 2D quasi-sèches.
- Nous souhaitons établir des résultats quantitatifs. Il est donc nécessaire d'étudier un grand nombre d'échantillons désordonnés et d'analyser les résultats de manière statistique. Ceci nous oblige à optimiser l'efficacité des calculs, en utilisant des éléments finis de la forme d'arcs de cercle.
- Une mousse désordonnée n'est pas un objet unique et bien défini. Par conséquent, il faut étudier une diversité de mousses qui ont subi des vieillissements et des écoulements variés pour nous assurer de la généralité de nos conclusions.
- Les conditions aux limites de l'écoulement d'une mousse sont un sujet de recherche en soi, elles peuvent fortement influencer le résultat d'une expérience. Pour éviter des effets liés spécifiquement à un choix particulier, nous utilisons des conditions aux limites périodiques.

## 3.2 Création des échantillons

---

Pour créer nos échantillons, le point de départ consiste à ensemercer la surface d'un carré par une dispersion de points aléatoirement répartis. Nous considérons ce carré comme la cellule élémentaire d'un pavage périodique de l'espace 2D. La dispersion de points permet de construire par la méthode de Voronoï une division de l'espace en cellules qui préfigurent les bulles. Chacune contient la partie de l'espace qui est plus proche d'un point particulier que de tous les autres compte tenu des conditions aux limites périodiques.

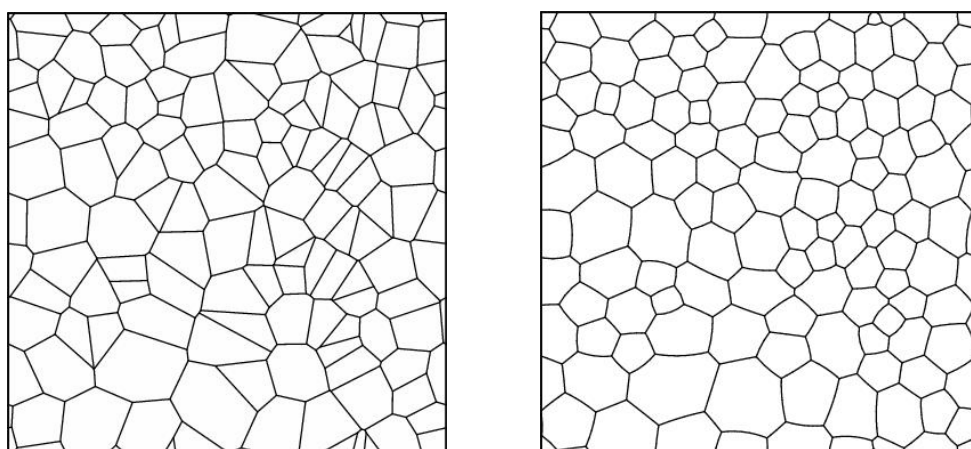
### 3.2.1 Construction d'une mousse « Voronoï relaxée »

Une division de Voronoï n'est pas une structure de mousse en équilibre car l'énergie interfaciale, à aire de chaque bulle donnée, n'est pas minimale. Nous déterminons la structure d'équilibre à l'aide du code de calcul Surface Evolver (Brakke 1992) (cf. <http://www.susqu.edu/brakke/>). Pour l'utiliser, il faut énumérer tous les vertex de la mousse, tous les films en indiquant les vertex à leurs extrémités et toutes les bulles en donnant une liste des films dont elles sont constituées. Un programme en Mathematica écrit par Reinhard Höhler permet de créer l'échantillon et de générer un fichier qui le décrit selon la syntaxe de Surface Evolver.

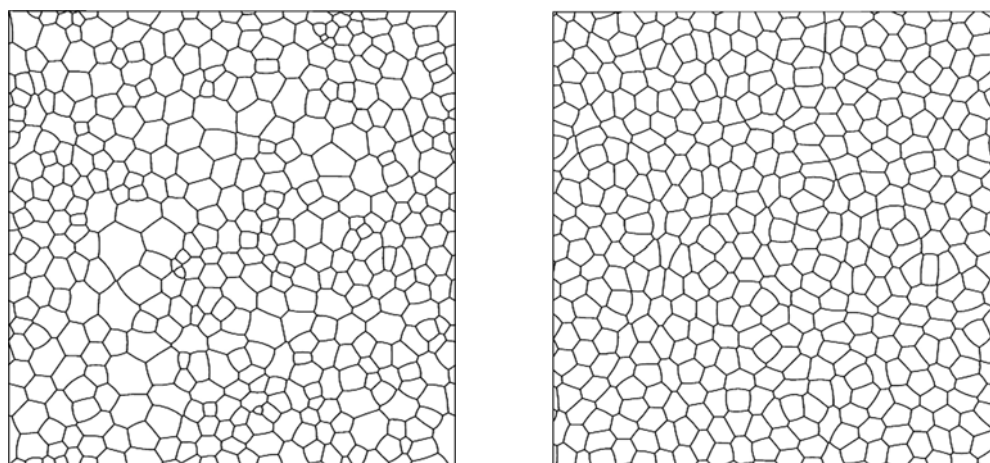
Surface Evolver contient un langage de programmation dans lequel nous avons écrit un algorithme itératif, permettant de rechercher une structure d'énergie minimale, tout en mettant en oeuvre les changements topologiques lorsqu'ils deviennent nécessaires. Nous utilisons une fonction interne de Surface Evolver qui déplace les vertex selon un algorithme du type gradient conjugué, tel que l'énergie décroisse, tout en assurant que l'aire de chaque bulle ne devie pas de sa « valeur cible » définie au départ du calcul à l'issue de la construction Voronoï. Son application à la structure initiale conduit progressivement à une mousse en équilibre. Puis, par un algorithme qui sera décrit au paragraphe 3.3.2, nous déformons légèrement la cellule élémentaire (élongation suivant les 2 axes principaux) afin d'annuler la contrainte déviatorique de l'échantillon. Nous appelons la structure ainsi obtenue une mousse « Voronoï relaxée » (cf. Figure 3.2-1).

A partir des structures Voronoï relaxées qui sont polydisperses, on peut construire des mousses monodisperses désordonnées par un algorithme simple : on remplace la valeur cible pour l'aire de chaque bulle par l'aire moyenne. Pour que la recherche du nouvel équilibre aboutisse, il faut faire évoluer les valeurs cibles par petits pas, tout en assurant les

changements topologiques. Pour finir, on annule la contrainte déviatorique par une déformation de la cellule. Cette procédure est illustrée sur la Figure 3.2-2. En général, nous avons réalisé les expériences rhéologiques avec 10 échantillons dont chacun contient 400 bulles. Comme le temps de calcul de Surface Evolver augmente plus que linéairement avec le nombre de bulles et que nous disposons d'un cluster de calcul parallèle, cette approche est nettement plus efficace que l'étude d'une seule structure de 4000 bulles. Quelques simulations ont été réalisées avec des échantillons qui ne contiennent que 50 bulles, afin d'étudier des effets liés à la taille finie de la cellule élémentaire.



*Figure 3.2-1 : A gauche une structure de Voronoï brute et à droite la même structure relaxée avec Surface Evolver. L'échantillon contient 120 bulles. Les conditions aux limites sont périodiques.*



*Figure 3.2-2 : À gauche, structure de 400 bulles polydisperses Voronoï relaxé. A droite, une structure de 400 bulles monodisperses construite à partir de la structure de gauche.*

### 3.2.2 Types d'échantillons

A partir des mousses Voronoi relaxées, nous avons créé d'autres types d'échantillons : les mousses « mûries au préalable » sont initialement des mousses Voronoi relaxées de 500 bulles. A l'aide d'une fonction de Surface Evolver présentée au paragraphe 3.4, nous laissons ces échantillons mûrir jusqu'à ce qu'il ne reste que 400 bulles. Ceci ne suffit pas pour atteindre un état statistiquement autosimilaire, mais on obtient une forte réduction du désordre topologique, caractérisé par le paramètre  $\mu_2 = 1.17$  (cf. Eq. (1.2)). Ceci est proche de la valeur 1.24 observée dans une étude récente de mousses 2D dans l'état statistiquement autosimilaire (Rutenberg & McCurdy 2006). Les mousses « cisillées au préalable » sont des mousses Voronoi relaxées polydisperses qu'on cisaille de 200% par un algorithme présenté au paragraphe 3.3.2. Ensuite, on ajuste la déformation afin d'annuler la contrainte déviatorique. Les propriétés des différents types de structures sont résumées dans le Tableau 3.2-1.

Type de mousse	$\mu_2$	Aire moyenne des bulles (m <sup>2</sup> )	Ecart type de l'aire de bulles (m <sup>2</sup> )	Densité d'énergie (N/m)
Voronoi relaxé, polydisperse	1.57	0.25	0.13	3.70
Voronoi relaxé, monodisperse	0.92	0.25	0	3.90
Cisillée au préalable de 200%, puis retour à contrainte nulle	1.04	0.25	0.14	3.65
Mousse mûrie au préalable	1.17	0.25	0.18	3.50

Tableau 3.2-1 : Types de structures de mousses avec 400 bulles dans la cellule élémentaire (10 m de côté). Les valeurs affichées sont moyennées sur les 10 structures. La tension des films vaut toujours  $T = 2 N$ .

### 3.2.3 Les éléments finis « arc de cercle »

Comme la loi de Laplace fixe le rayon de courbure des films qui séparent les bulles voisines, les films ont à l'équilibre statique la forme d'arcs de cercle. De tels arcs sont donc des éléments finis bien adaptés pour représenter une mousse numériquement. Dans ce cas, le nombre d'éléments finis est simplement égal au nombre total de films. L'utilisation d'arcs de cercle à la place d'éléments linéaires ou quadratiques proposés par ailleurs dans Surface Evolver permet d'améliorer considérablement la vitesse et la précision des calculs. Ceci est illustré par la Figure 3.2-3, qui montre l'évolution de l'énergie en fonction du nombre d'éléments finis linéaires pour une mousse de 50 bulles. L'énergie ne converge qu'à partir d'une division en 5 éléments finis par film, alors qu'un arc de cercle par film suffit pour obtenir le bon résultat. Le gain en temps de calcul dépend fortement de la structure, ici il correspond à un facteur de 2. La méthode des arcs de cercle est particulièrement utile lorsqu'il s'agit de simuler des processus T1 et T2 où coexistent dans une même mousse, des films et des bulles de tailles très différentes. La commande de convergence « hessian » de Surface Evolver est incompatible avec le mode Arc de Cercle. Il nous a paru naturel de prendre l'énergie comme paramètre de convergence.

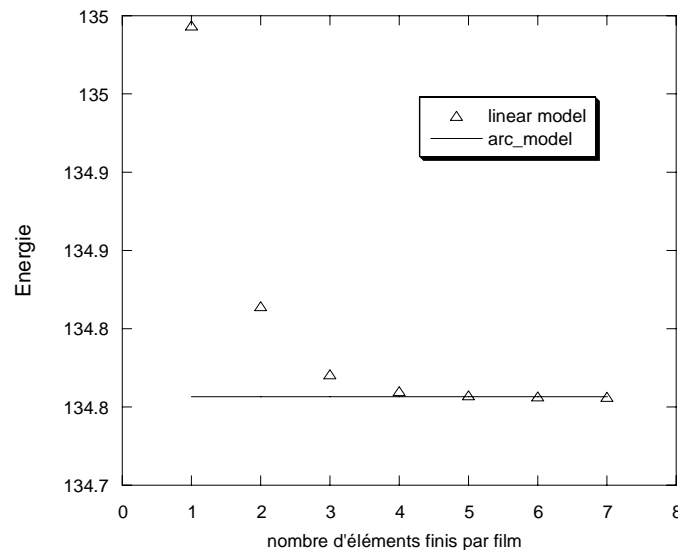


Figure 3.2-3 Evolution de l'énergie à l'équilibre d'une mousse désordonnée et sèche de 50 bulles en fonction du nombre d'éléments finis linéaires par film (symboles). Le résultat obtenu pour un seul élément fini par film sous forme d'arc de cercle est indiqué par le trait horizontal.



## 3.3 Calcul de la contrainte et de la déformation

---

### 3.3.1 Contrainte macroscopique

Dans cette thèse, nous nous intéressons uniquement aux contraintes déviatoriques, dues à la tension de surface des films. Il s'agit ici d'implémenter la formule analytique des contraintes, concrètement et d'une manière numérique précise. Rappelons qu'elle est notée  $T$  et comporte les contributions des deux interfaces. En 2D, on obtient l'expression suivante de la contrainte interfaciale, en intégrant le long de tous les films de l'échantillon (Bachelor 1970):

$$\sigma_{ij} = \frac{T}{A} \int t_i t_j dL \quad (3.1)$$

$A$  est l'aire totale de l'échantillon,  $\mathbf{t}$  le vecteur tangent au film,  $L$  un élément de longueur. Lorsqu'on représente les films par des éléments finis linéaires, l'intégrale est représentée par une somme. Pour que le résultat soit précis, le nombre de termes requis est d'autant plus grand que la courbure du film est importante. Si le film est représenté par des arcs de cercle, la contribution de chaque film peut être calculée analytiquement, sans approximations. Nous présentons ci-dessous les expressions nécessaires qui ne sont à notre connaissance pas publiées dans la littérature.

Dans le code Surface Evolver, un arc de cercle est défini par ses extrémités  $V_1$  et  $V_2$  ainsi qu'un point  $M$  situé sur l'arc entre  $V_1$  et  $V_2$ . Par ailleurs, la différence de pression  $\Delta P$  de part et d'autre de chaque film est connue. Pour calculer la contribution d'un film à la contrainte interfaciale, nous aurons besoin de plusieurs grandeurs géométriques (cf. Figure 3.3-2) :

- son centre de courbure  $O$
- son rayon de courbure  $R_c$
- sa longueur  $L$  curviligne
- l'angle  $\Theta$  entre les rayons  $OV_1$  et  $OM$
- l'angle  $\Theta_{\max}$  entre  $OV_1$  et  $OV_2$
- l'angle  $\beta$  qui indique l'orientation de l'arc par rapport à l'axe  $x$  du référentiel cartésien aligné avec la cellule élémentaire, noté  $\mathbf{R}$ .

La contrainte interfaciale sera d'abord exprimée dans un référentiel cartésien  $\mathbf{R}'$  dont l'origine est O et dont l'axe  $x'$  est orienté selon  $OV_1$ . Ce résultat sera ensuite transformé dans le référentiel  $\mathbf{R}$ . Le vecteur tangent  $\mathbf{t}$  s'écrit dans  $\mathbf{R}'$  :

$$\mathbf{t} = \begin{pmatrix} -\sin \Theta \\ \cos \Theta \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Calculons la contribution due à l'arc au tenseur des contraintes interfaciales exprimé dans  $\mathbf{R}'$  dont les composantes sont notées  $\sigma'_{ij}$ . L'élément de longueur curviligne  $dL$  s'écrit  $dL = R_c d\Theta$ :

$$\sigma'_{ij} = \frac{TR_c}{A} \begin{pmatrix} \int_0^{\Theta_{\max}} \sin^2 \Theta d\Theta & -\int_0^{\Theta_{\max}} \sin \Theta \cos \Theta d\Theta \\ -\int_0^{\Theta_{\max}} \sin \Theta \cos \Theta d\Theta & \int_0^{\Theta_{\max}} \cos^2 \Theta d\Theta \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Pour exprimer  $\sigma'_{ij}$  dans le référentiel  $\mathbf{R}$ , on applique une rotation d'angle  $\beta$  :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \sigma'_{ij} \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix}^T \quad (3.4)$$

Ainsi on trouve le résultat suivant :

$$\sigma_{ij} = \frac{TR_c}{A} \begin{pmatrix} \frac{1}{4}(2\Theta_{\max} - \sin 2\beta + \sin 2(\beta - \Theta_{\max})) & \frac{1}{2} \sin \Theta_{\max} \sin(2\beta - \Theta_{\max}) \\ \frac{1}{2} \sin \Theta_{\max} \sin(2\beta - \Theta_{\max}) & \frac{1}{4}(2\Theta_{\max} + \sin 2\beta - \sin[2(\beta - \Theta_{\max})]) \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

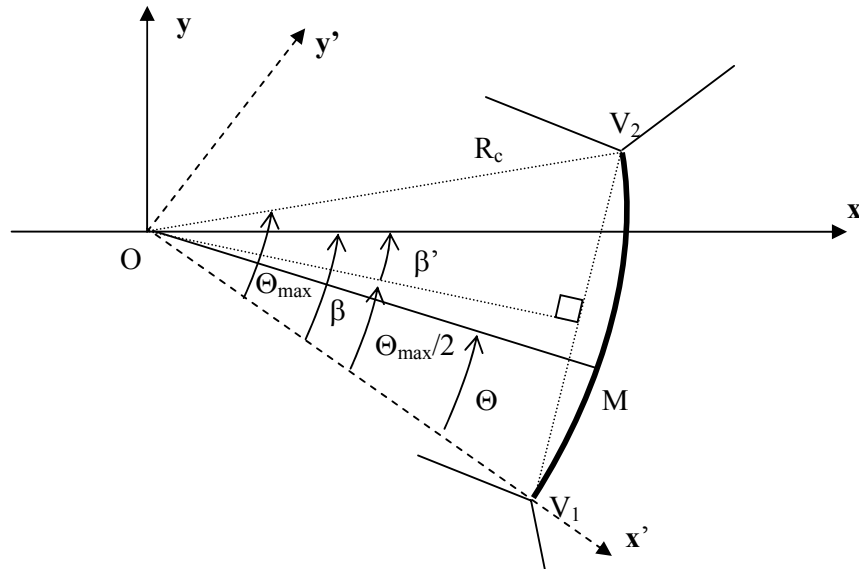


Figure 3.3-1 : Notations utilisées pour décrire un film au sein d'une mousse.

Toutes les variables qui figurent dans l'éq. (3.5) s'obtiennent à partir des données disponibles dans Surface Evolver :  $\Theta_{\max}$  est égal à  $L/R_c$  et la loi de Laplace permet d'exprimer  $R_c$  en fonction de la différence  $\Delta P$  entre les pressions dans les bulles que le film sépare :

$$\Theta_{\max} = \frac{L \Delta P}{T} \quad (3.6)$$

Pour déterminer l'angle  $\beta$ , nous le relierons d'abord à l'angle  $\beta'$  entre la bissectrice des rayons  $OV_1$  et  $OV_2$  et l'axe  $x$  de  $\mathbf{R}$  :  $\beta = \Theta_{\max}/2 + \beta'$ . Nous obtenons  $\beta'$  à partir du vecteur  $\mathbf{v} = \overrightarrow{V_1V_2}$  à l'aide de la relation suivante :

$$\beta' = \arcsin\left(\frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_x}{|\mathbf{v}|}\right) \quad (3.7)$$

$\mathbf{e}_x$  est un vecteur unitaire orienté comme l'axe  $x$ .

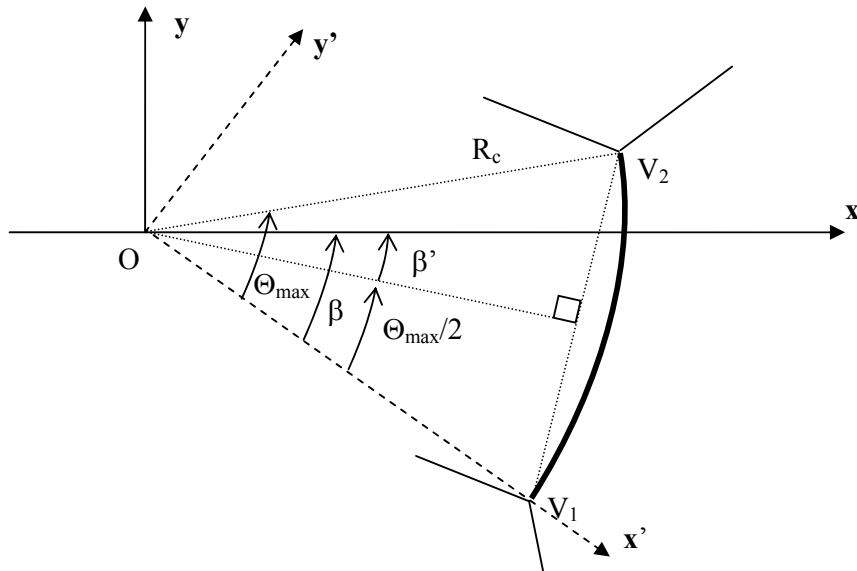


Figure 3.3-2 Illustration des notations utilisées pour décrire un film au sein d'une mousse, entre des Vertex  $V_1$  et  $V_2$  et  $O$  et  $R$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $x'$ ,  $y'$ .

Toutes les variables qui figurent dans l'éq. (3.5) s'obtiennent à partir des données disponibles dans Surface Evolver :  $\Theta_{\max}$  est égal à  $L/R_c$  et la loi de Laplace permet d'exprimer  $R_c$  en fonction de la différence  $\Delta P$  entre les pressions dans les bulles que le film sépare :

$$\Theta_{\max} = \frac{L \Delta P}{T} \quad (3.8)$$

Pour déterminer l'angle  $\beta$ , nous le relierons d'abord à l'angle  $\beta'$  entre la bissectrice des rayons  $OV_1$  et  $OV_2$  et l'axe x de  $\mathbf{R}$  :  $\beta = \Theta_{\max}/2 + \beta'$ . Nous obtenons  $\beta'$  à partir du vecteur  $\mathbf{v} = \overrightarrow{V_1V_2}$  à l'aide de la relation suivante :

$$\beta' = \arcsin\left(\frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_x}{|\mathbf{v}|}\right) \quad (3.9)$$

$\mathbf{e}_x$  est un vecteur unitaire orienté selon l'axe x.

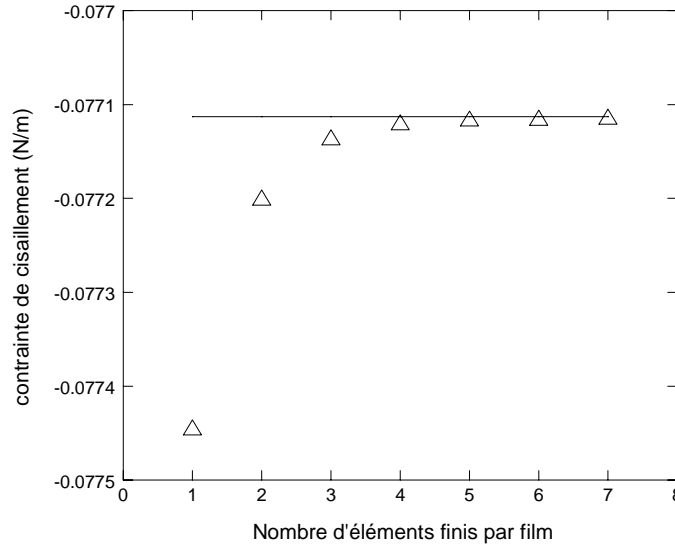


Figure 3.3-3 Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du nombre d'éléments finis linéaires par film (triangle). Le résultat obtenu pour un seul élément fini sous forme d'arcs de cercle par film est indiqué par le trait horizontal. L'échantillon est une mousse désordonnée et sèche du type Voronoi de 50 bulles.

Pour évaluer la contrainte de l'ensemble de la mousse, on somme les contributions de tous les films. Sur la Figure 3.3-3, nous comparons la contrainte de cisaillement d'une mousse ainsi calculée à celle déterminée en utilisant des éléments finis linéaires de plus en plus fins. On constate que les deux résultats convergent dans la limite d'un grand nombre d'éléments finis linéaires, alors que la valeur asymptotique est obtenue d'emblée par la méthode des arcs de cercle.

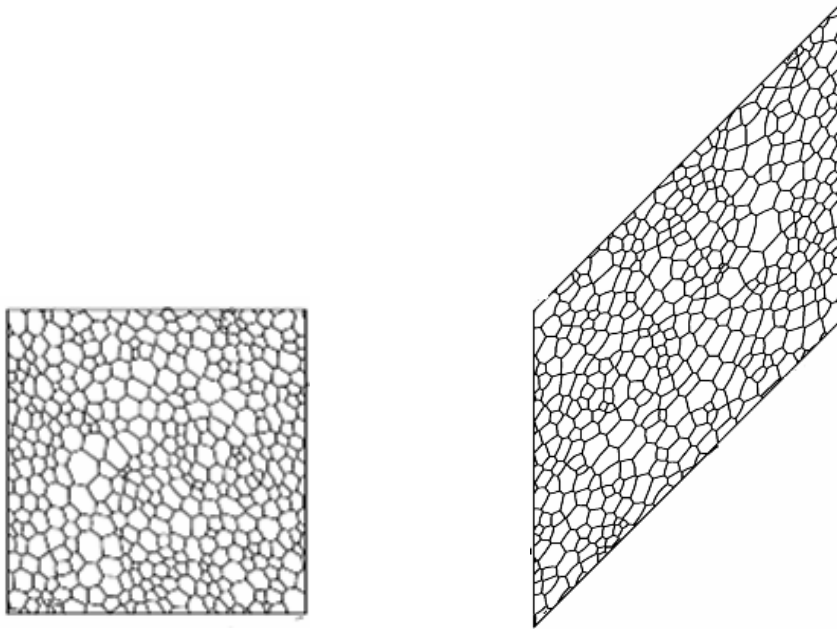
### 3.3.2 Déformation quasi-statique

Dans cette thèse, nous étudions des déformations quasi-statiques. Cela signifie qu'on déforme la mousse si lentement qu'on peut négliger les forces visqueuses et que la structure est constamment d'énergie interfaciale minimale. Tant qu'on se situe dans un régime quasi-

statique, le taux de déformation n'a pas d'influence sur la structure obtenue à l'issue d'une déformation donnée. Si la longueur d'un film atteint la valeur zéro, nous réalisons un processus T1 pour permettre à la mousse de relaxer vers une configuration d'équilibre. Nous avons choisi une longueur critique petite devant la taille d'une bulle pour être proche d'une mousse sèche. Il se peut qu'à l'issue de cette relaxation, on constate qu'un autre film ait atteint à son tour la longueur zéro. Cela peut conduire à une cascade de T1. Dans une telle expérience, il faut s'assurer que le critère énergétique selon lequel nous jugeons la convergence de l'énergie interfaciale soit assez fin.

Notre algorithme permet de déformer l'échantillon de manière quasi-statique dans le sens que nous venons de définir. Notons cependant que dans une mousse réelle, un T1 a une durée finie et que les cascades de T1 évoquées ci-dessus peuvent en réalité se chevaucher dans le temps. Ceci introduit une complexité dans la dynamique des réarrangements et dans la notion d'une déformation quasistatique que nous n'aborderons pas dans cette thèse. Une autre question subtile concerne la propagation d'un cisaillement au sein de l'échantillon. L'inertie et les forces visqueuses n'étant pas implémentées dans notre code de calcul, nous ne pouvons pas simuler ce phénomène. Notre approche consiste à développer une approche quasi-statique cohérente et à ne pas entamer l'analyse des phénomènes dynamiques que nous venons d'évoquer.

En pratique, nous appliquons une déformation par une itération de la procédure suivante : on applique un petit pas de déformation, on recherche la structure d'énergie minimale et on gère les réarrangements (cf. Figure 3.3-4). Les paramètres utilisés dans ces calculs sont résumés en fin de chapitre, nous utilisons une méthode standard, utilisée dans les systèmes bi périodiques tels que Lees Edwards (Allen & Tildesley 1989). Lors des pas de déformation, nous imposons une déformation affine à chaque vertex, comme hypothèse de départ plausible pour l'évolution de la structure. En même temps, nous modifions les vecteurs de base qui définissent la cellule élémentaire de l'échantillon. Puis nous recherchons la structure d'équilibre à l'aide du code Surface Evolver. Etant donné que le déplacement des vertex que nous imposons comme hypothèse de départ correspond à un écoulement homogène, on peut s'interroger si notre approche supprime artificiellement la formation de bandes de cisaillement. Les résultats présentés dans le chapitre 5 montrent que ce n'est pas le cas.



*Figure 3.3-4 Exemple de cisaillement simple d'une structure de 400 bulles. La structure de droite a subi une déformation égale à 100 %, réalisée à la suite de 5000 pas de cisaillements de 0.02% chacun.*

## 3.4 Mûrissement

---

Le code de calcul Surface Evolver permet de simuler le mûrissement d'une mousse, dû à la diffusion du gaz entre les bulles. Pour les mousses 2D, ce phénomène est gouverné par la loi de Von Neumann présentée au paragraphe 1.2.3. Lors du mûrissement, la notion de déformation quasistatique doit être précisée : on ne dispose plus d'un temps illimité pour la mise en équilibre mécanique car l'échantillon vieillit. Dans cette thèse, nous considérons des mousses où le mûrissement est suffisamment lent pour que dans une bonne approximation, la mousse ait à tout instant une structure d'énergie interfaciale minimale, étant donné l'aire instantanée de chaque bulle. A l'aide de Surface Evolver, on peut simuler un échange diffusif de gaz entre bulles voisines qui progresse continûment au cours de la recherche itérative de la structure d'interface minimale. La vitesse de mûrissement est gouvernée par la constante de perméabilité des films  $\kappa$  (cf. équation (1.4)) spécifiée par l'utilisateur. Si  $\kappa$  est trop grande, l'aire des bulles évolue d'une trop grande quantité sur l'échelle de temps nécessaire pour que l'algorithme qui minimise l'énergie interfaciale puisse converger. Si  $\kappa$  est trop petite, le temps de calcul numérique devient excessif. Des tests systématiques avec les échantillons présentés au paragraphe 3.2.2 ont montré que le choix  $\kappa = 0.001 \text{ m}^2/\text{N s}$  est un bon compromis.

### **Simulation d'une expérience de fluage**

Inspiré par des expériences en 3D, nous avons simulé le fluage des mousses. La simulation consiste à imposer à l'échantillon une contrainte fixe inférieure à la contrainte seuil et à mesurer l'écoulement qu'elle induit, en fonction de la dynamique de mûrissement. L'algorithme itératif utilisé pour cette simulation est illustré sur la Figure 3.4-1. D'abord on désactive le mûrissement et on ajuste la déformation imposée à l'échantillon de façon à ce que la contrainte soit égale à la valeur de consigne. On peut utiliser la loi de Hooke pour estimer la déformation  $\gamma$  nécessaire, et corriger  $\gamma$  d'une manière itérative. Ensuite on détermine si des T1 ou des T2 sont nécessaires. Si c'est le cas, on les met en œuvre et on réajuste si nécessaire la déformation. Si aucun T1 ou T2 n'est déclenché, on active le mûrissement pendant un laps temps de la simulation de 0.02 s. Le processus recommence et se poursuit ainsi de façon itérative jusqu'à ce que la durée du fluage souhaitée soit atteinte (100 s.).

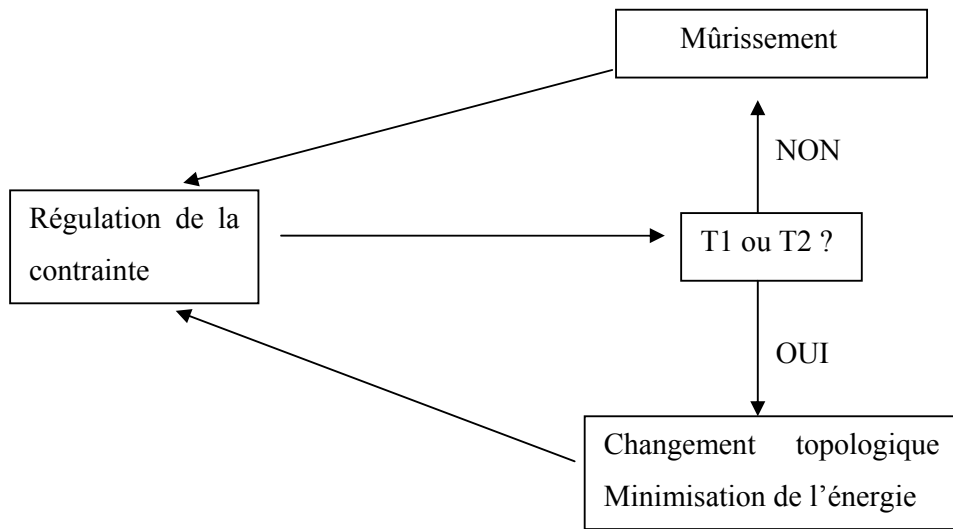


Figure 3.4-1 : Algorithme utilisé pour simuler le fluage d'une mousse qui évolue par mûrissement.

Paramètre	Valeur
Longueur minimale d'un film avant déclenchement d'un T1	Longueur totale des films de l'échantillon / (100 * Nombre de bulles)
Aire minimale d'une bulle avant déclenchement d'un T2	$4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$
Critère de convergence énergétique	$10^{-7} \text{ N.m}$
Critère de convergence de la contrainte de cisaillement	$10^{-7} \text{ N/m}$
Perméabilité des films k	$10^{-3} \text{ m}^2/\text{N.s}$
Aire de la cellule périodique	$10 \times 10 \text{ m}^2$
Tension des films	$2 \text{ N/m}$
Durée du fluage	100 s
Pas de temps	0.02 s
Pas de déformation	$2 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3.4-1 : Résumé des paramètres utilisés dans les simulations numériques.



## **4 Contrainte et déformation**

## 4.1 Forces et allongements à l'échelle des films

---

A l'échelle des films de savon, l'état mécanique d'une mousse se décrit en termes de longueur et d'orientation des films et de leur force de tension. Nous discuterons d'abord la distribution de longueur des films dans une mousse désordonnée en fonction de son histoire rhéologique, de son mûrissement et de la contrainte appliquée, puis nous mettrons en évidence une loi qui détermine l'allongement d'un film en fonction de son orientation sous l'effet d'une déformation macroscopique.

### 4.1.1 Distribution de longueur des films et histoire rhéologique

La *Figure 4.1-1* montre la distribution des longueurs curvilignes des films d'une mousse 2D, obtenue selon les quatre protocoles précisés dans le Tableau 4.1-1. Pour réduire les fluctuations statistiques, 10 échantillons de 400 bulles ont été étudiés pour chacun des protocoles.

Protocole	Histoire rhéologique	$\mu_2$
a $\diamond$	<b>Voronoi relaxé</b> : création de l'échantillon de 400 bulles et relaxation de la contrainte macroscopique	1.57
b $\square$	<b>Mûrie au préalable</b> : préparation comme a), puis mûrissement à contrainte nulle. Ces mousses ont subi en moyenne 50 réarrangements T1 et 47 réarrangements T2.	1.17
c $\circ$	Préparation comme a), puis application d'un cisaillement de 200%	1.04
d $\bullet$	<b>Cisillée au préalable</b> : préparation comme c), puis relaxation de la contrainte à zéro.	1.04

*Tableau 4.1-1 : Fabrication et caractéristiques des échantillons de mousse étudiés.  $\mu_2$  est la variance de la valence des bulles.*

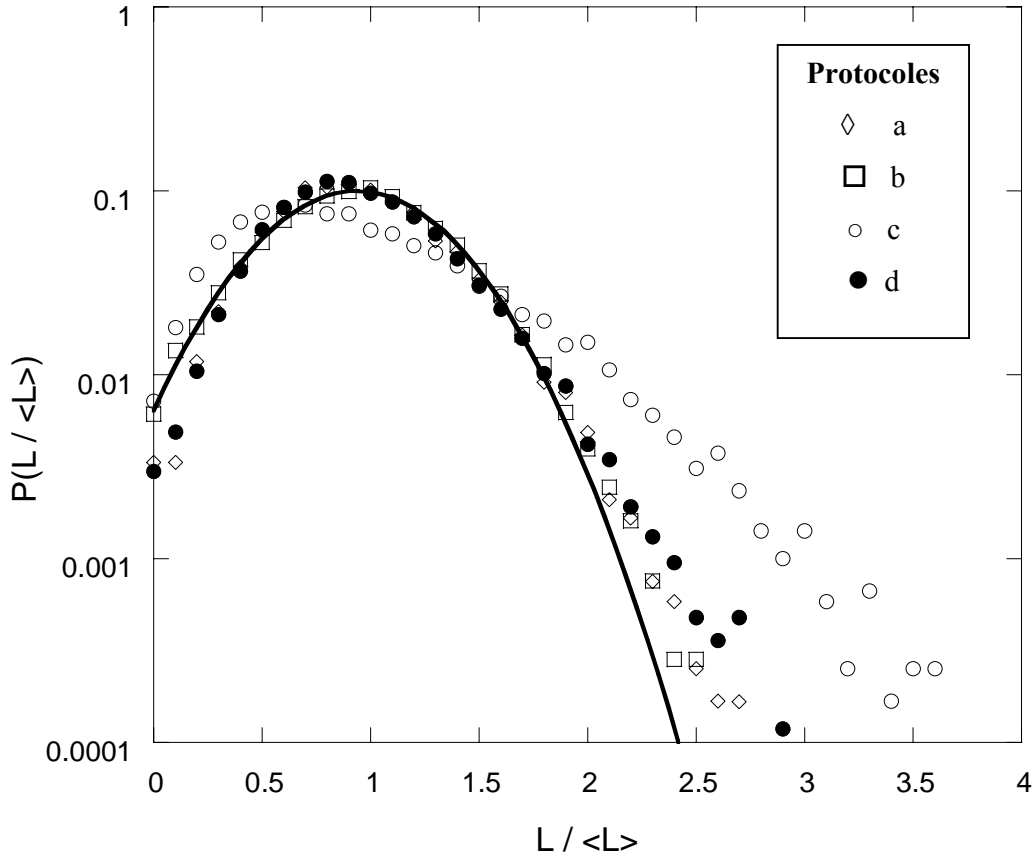


Figure 4.1-1: Distribution normée de longueur curviligne  $L$  des films, pour 10 échantillons de 400 bulles et pour les histoires rhéologiques précisées dans le Tableau 4.1-1. La courbe continue est l'ajustement d'une loi gaussienne aux données du type b).  $\langle L \rangle$  représente la valeur moyenne des longueurs curvilignes pour un protocole donné.

Ces résultats montrent que sous contrainte (protocole c), la population de films longs est renforcée, comme on s'y attend. Par ailleurs, en l'absence de contrainte appliquée (protocoles a, b et d) la distribution de longueurs de films est robuste et elle suit en première approximation une loi gaussienne. Nous nous sommes interrogés si cette propriété remarquable caractérise aussi les polygones de Voronoï construits à partir d'une dispersion aléatoire de points. Nos échantillons sont obtenus à partir de telles structures et ils leur ressemblent fortement du point de vue topologique, comme nous l'avons décrit au chapitre 3. La distribution pour les polygones de Voronoï a été déterminée par Brakke et elle est représentée sur la

Figure 4.1-2. Manifestement, ce résultat se distingue fortement du nôtre, surtout pour les films courts.

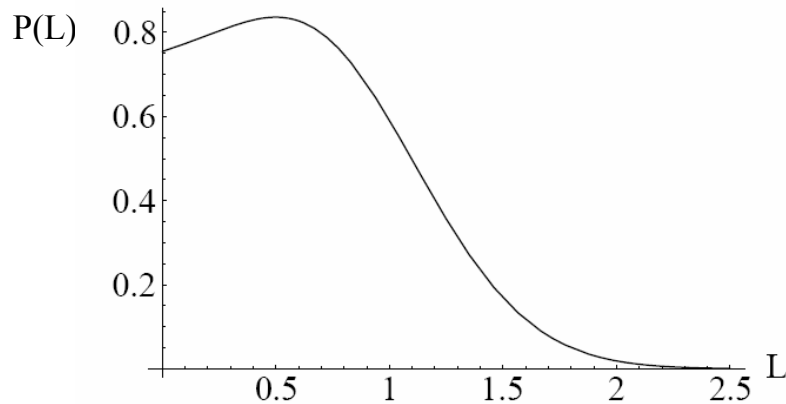


Figure 4.1-2 : Distribution de longueur des côtés d'un ensemble de polygones, obtenus par la construction Voronoi à partir d'une dispersion aléatoire de points sur un plan (Brakke 2006).

Comme le montre la *Figure 4.1-1*, l'allure gaussienne de la distribution n'est modifiée ni par un mûrissement prolongé, ni par un cisaillement au-delà du seuil d'écoulement suivi d'une relaxation de la contrainte (protocoles b etc.). Tant que l'échantillon n'a pas encore atteint le scaling state ce qui est le cas ici, le mûrissement modifie la polydispersité de la structure, contrairement au cisaillement. Notons que sous les mêmes conditions, l'écoulement et le mûrissement modifient tous les deux la distribution topologique caractérisée par le paramètre  $\mu_2$ . Malgré cette robustesse générale de la distribution des longueurs de film, on remarque que la proportion des films dont la longueur est très faible comparée à la moyenne ( $0 < L/\langle L \rangle < 0.3$ ) dépend de l'histoire rhéologique et du mûrissement. L'algorithme par lequel nous créons les mousses produit très peu de ces films. Un mûrissement prolongé augmente leur poids statistique pour deux raisons : 1) le changement de taille non-affine des bulles conduit à des réarrangements T1. Ils interviennent lorsque la longueur d'un film séparant deux bulles atteint la longueur zéro. En amont de chaque réarrangement T1 une mousse doit donc contenir un ou plusieurs films très courts. 2) La taille de toute bulle de valence inférieure à 6 tend asymptotiquement à zéro sous l'effet du mûrissement. Par conséquent, ce mécanisme d'évolution de la structure crée en permanence des petites bulles qui se vident dans leurs voisines et qui sont constituées de films courts avant de disparaître. Un cisaillement macroscopique tel qu'il intervient dans le protocole c) module les longueurs des films, comme nous le préciserons dans la section 4.1.2. Si la longueur d'un film atteint la valeur zéro sous cet effet, cela déclenche un processus T1 et élimine des films courts dus au

processus 1). En revanche, les films courts dus au processus 2) sont insensibles à un cisaillement. Ceci explique pourquoi un cisaillement suivi d'une relaxation de la contrainte appauvrit la distribution des longueurs de films du côté des films très courts, mais qu'il ne peut pas les éliminer totalement, comme on le voit sur la *Figure 4.1-1*.

Le couplage entre la densité de films courts, l'écoulement et le mûrissement que nous venons de décrire explique au moins qualitativement les résultats de l'expérience suivante qui a été réalisée avec une mousse 3D (Cohen-Addad & Höhler 2001): Par diffusion multiple de la lumière cohérente on mesure continûment le taux de réarrangements des bulles. Initialement, l'échantillon est au repos dans un état analogue à l'état b). Les films les plus courts de la distribution sont les précurseurs des réarrangements intermittents de bulles. On applique à l'échantillon pendant une minute un cisaillement oscillatoire. Si cette amplitude dépasse le seuil d'écoulement, l'état obtenu est analogue à celui noté d). Vu que le nombre de films très courts est fortement réduit sous ces conditions dans notre simulation numérique, on s'attend à ce que le taux de réarrangements le soit aussi. On constate en effet expérimentalement que suite au cisaillement de grande amplitude, le taux de réarrangements est fortement réduit. Au cours d'une relaxation lente le taux remonte et atteint la valeur observée pour une mousse du même âge qui n'a pas subi de cisaillement. Ceci correspond à un retour à la distribution b). Il serait intéressant de faire le lien entre cette interprétation à l'échelle des films et le modèle mésoscopique présenté dans l'article cité, mais une telle étude dépasse le cadre de cette thèse.

#### **4.1.2 Allongement des films sous l'effet d'une déformation macroscopique imposée**

Plusieurs auteurs ont formulé des lois constitutives pour les mousses en les représentant comme une dispersion d'éléments de films (Derjaguin 1933; Doi & Ohta 1991; Fortes et al 2002; Höhler et al 2004; Larson 1997). Dans ces modèles, on fait abstraction des lois qui gouvernent l'association des films en bulles, telles que les lois de Plateau, dans le but de simplifier et de parvenir à des lois constitutives analytiques. On aimerait s'inspirer de l'exemple de la rhéologie des solutions polymères où dans une première approximation, l'allongement du vecteur bout à bout d'une macromolécule varie selon un champ de déformation affine (Larson 1988). Cependant, la déformation des mousses à l'échelle d'une bulle est fortement non-affine. Cela suggère qu'il faut tenir compte de la structure détaillée dans le voisinage d'un film si on veut prédire sa déformation induite par un cisaillement

macroscopique. Dans la suite, nous montrerons qu'on peut néanmoins obtenir une bonne estimation de l'allongement d'un film, en partant d'une fonction simple de la déformation macroscopique, de l'orientation initiale du film et d'un paramètre qui caractérise la structure topologique. Notons que l'étude de Kruyt sur l'élongation des films (Kruyt 2006) est en accord avec nos résultats présentés par la suite. Appelons  $\alpha$  le rapport entre les longueurs du film avant et après la déformation. Si le film s'allongeait de manière affine, comme un élément de longueur dans un milieu continu homogène, on pourrait prédire  $\alpha$  à partir du tenseur Cauchy Green droit, noté  $C$ , qui caractérise la déformation<sup>10</sup>, ainsi que du vecteur tangent au film avant la déformation noté  $\mathbf{t}'$  et que nous exprimons en coordonnées polaires (Macosko 1994). Lorsqu'il s'agit d'un film courbé,  $\mathbf{t}'$  est moyenné le long du film. En pratique, nous obtenons  $\mathbf{t}'$  en normant le vecteur qui relie les vertex situés aux extrémités du film.

$$\alpha^2 = \mathbf{t}' \mathbf{C} \mathbf{t}' \quad \mathbf{t}' = \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

L'angle  $\theta$  sera mesuré par rapport à la direction normale à celle du cisaillement. Un cisaillement macroscopique simple d'amplitude  $\gamma$  se décrit par le tenseur  $C_{ij}$  (Macosko 1994) :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma \\ \gamma & 1 + \gamma^2 \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

Les deux expressions précédentes conduisent à la prédiction suivante :

$$\alpha^2 = \cos^2 \theta + (1 + \gamma^2) \sin^2 \theta + \gamma \sin 2\theta \quad (4.3)$$

Comparons cette expression à celle qui gouverne l'allongement des films d'une mousse hexagonale monodisperse. Un calcul analytique montre que dans ce cas, la variation relative de longueur est (Kraynik et al 1991):

$$\alpha = \sqrt{1 + \gamma^2/4} + \gamma \sin \left( 2\theta - \tan^{-1} \left( \gamma/2 \right) \right) \quad (4.4)$$

Pour une petite déformation, on peut linéariser les expressions (4.3) et (4.4) en  $\gamma$  et on obtient :

---

<sup>10</sup> Rappelons que  $C$  est défini comme  $F^T F$  où  $F$  est le tenseur gradient de la déformation (Macosko 1994).

$$\alpha = 1 + \frac{\gamma}{2} \sin(2\theta) \quad (\text{cas affine}) \quad (4.5)$$

$$\alpha = 1 + \gamma \sin(2\theta) \quad (\text{mousse hexagonale})$$

Ce résultat montre que, dans une mousse hexagonale, l'allongement d'un film sous l'effet du cisaillement est beaucoup plus important que ne le laisserait penser un modèle affine. Cependant, dans les deux cas, l'allongement suit la même variation angulaire et ne se distingue que par un coefficient numérique. Les résultats de la Figure 4.1-3, obtenus pour des mousses du type Voronoi relaxées, montrent que dans une bonne approximation ce résultat se généralise aux mousses désordonnées étudiées dans nos simulations. Des simulations avec des structures du type Voronoi relaxé avec mûrissement préalable conduisent à la même conclusion.

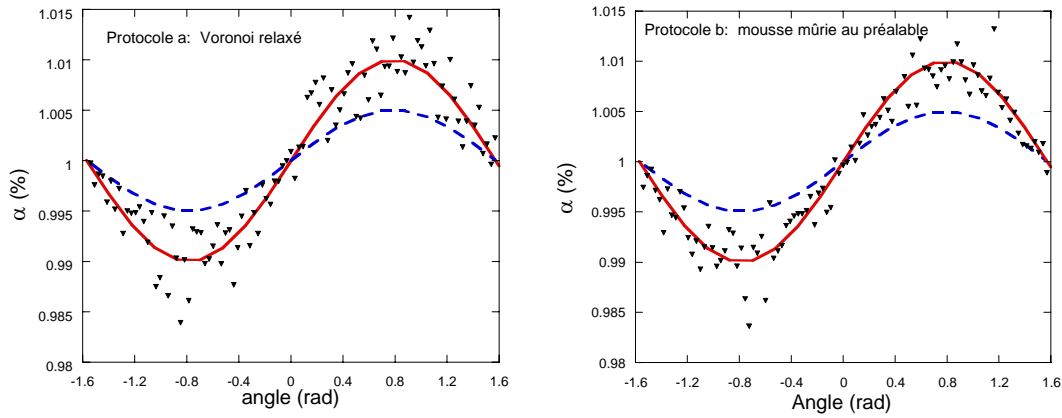


Figure 4.1-3 Variation relative de la longueur des films, notée  $\alpha$ , en fonction de l'angle  $\theta$  entre le film et la direction normale au cisaillement. Les symboles correspondent à une mousse désordonnée polydispense cisailée de 1%. Ces données sont obtenues par simulation de 10 structures de 400 bulles initialement du type indiqué sur la figure. Le trait continu correspond à la prédiction analytique pour la mousse hexagonale (Eq.(4.5)) La courbe pointillée représente la prédiction théorique pour un milieu élastique homogène se déformant de manière affine (cf. Eq.(4.5)).

Une analyse plus fine des résultats de la Figure 4.1-3 montre que le couplage entre l'allongement d'un film et une déformation macroscopique est fonction de la topologie des deux bulles que le film sépare. Nous montrons que le paramètre clé est la plus faible des

valences des deux bulles qu'un film sépare. Nous noterons cette « valence minimale »  $z$  par la suite.



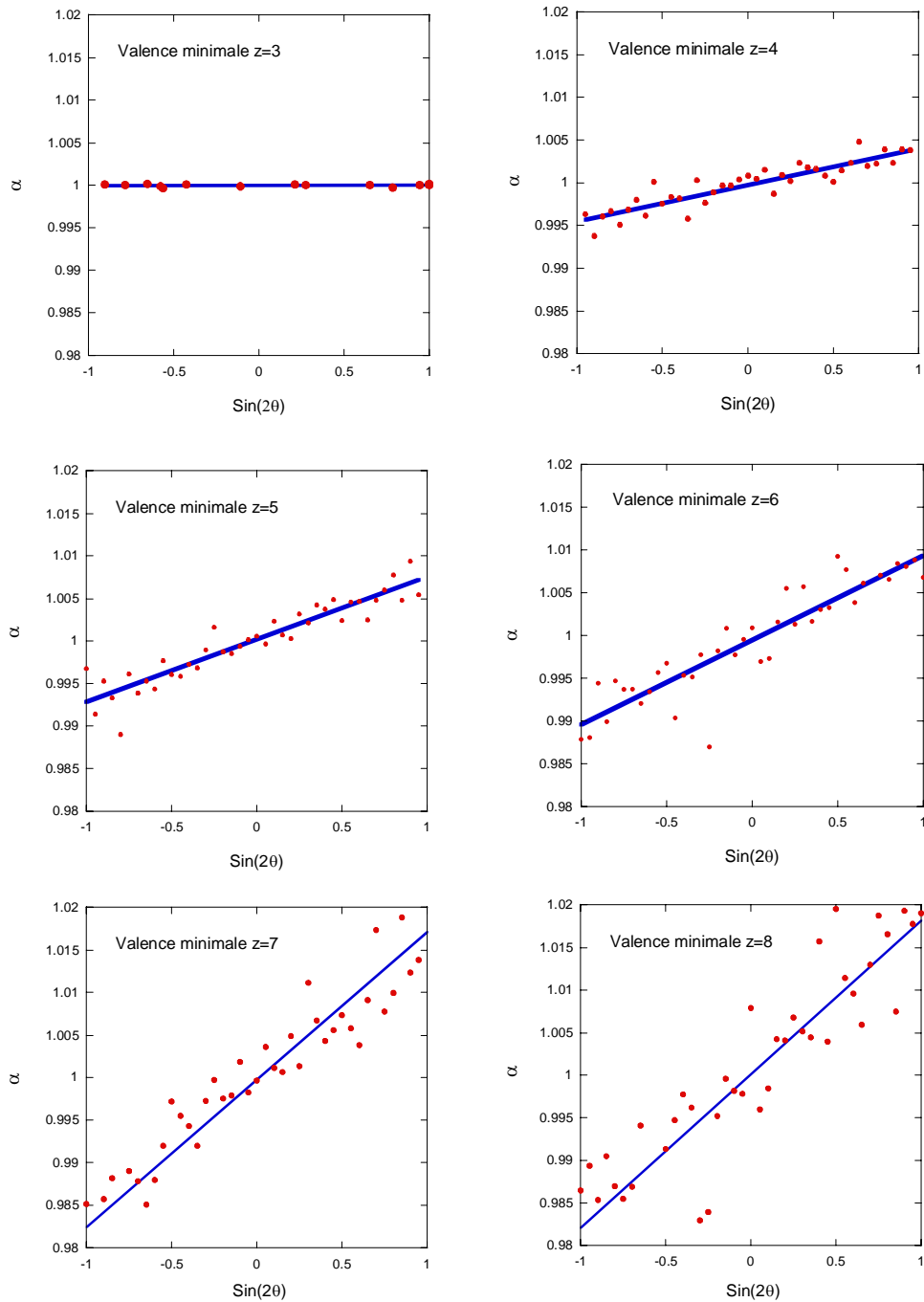


Figure 4.1-4 Allongement relatif  $\alpha$  des films sous l'effet d'un cisaillement de 1%, en fonction de  $\sin(2\theta)$ .  $\theta$  est l'angle entre le film et la direction normale au cisaillement. Les données sont obtenues pour 10 mousses désordonnées de 400 bulles chacune qui n'ont pas subi de mûrissement. La valence minimale indiquée dans chaque graphe désigne la valence la plus faible des deux bulles de part et d'autre du film. Pour faciliter leur comparaison, les graphes sont mis à la même échelle. Pour cette raison, quelques points isolés loin de la moyenne n'ont pas pu être représentés.

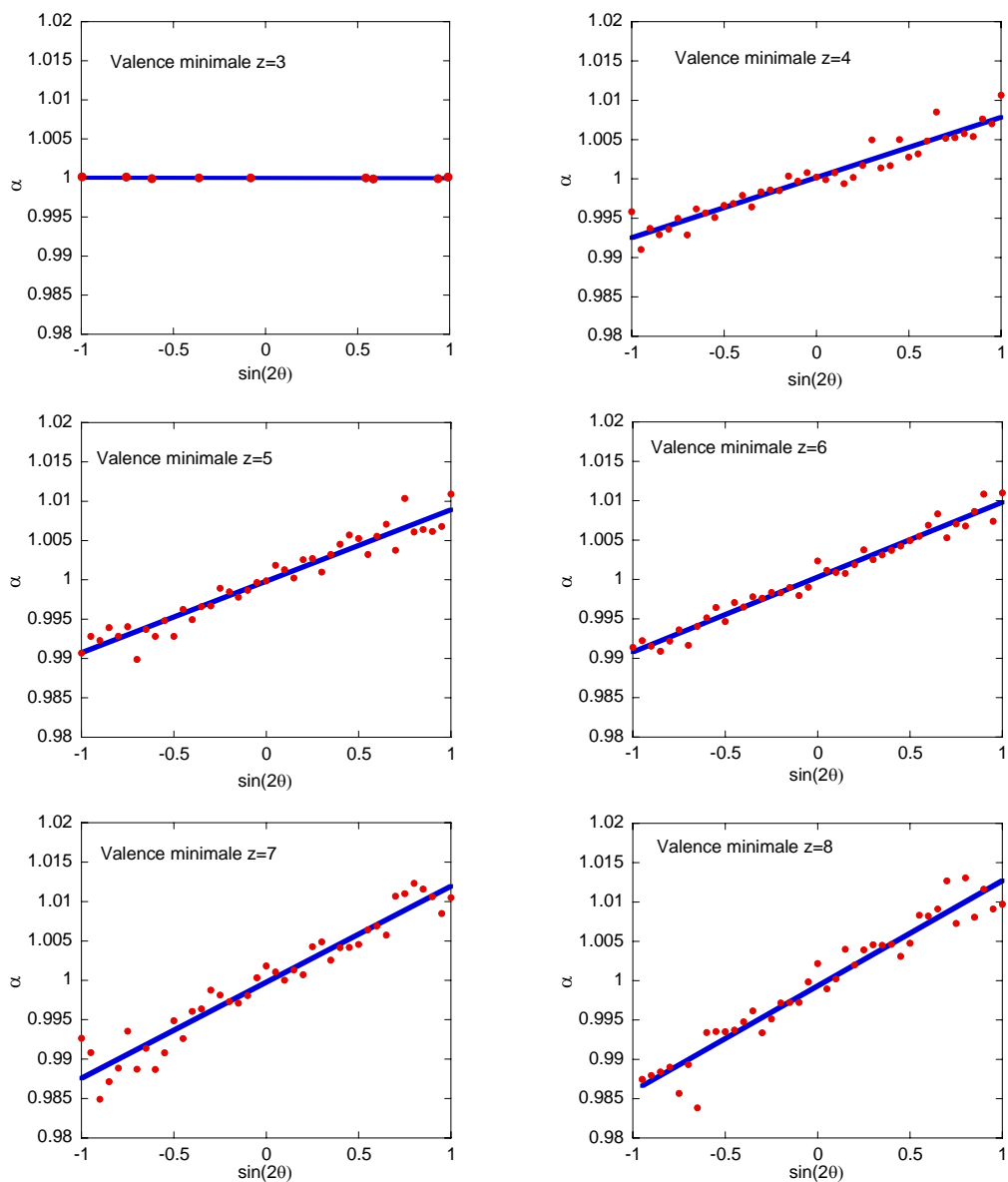


Figure 4.1-5 Allongement des films entre deux vertex voisins sous l'effet d'un cisaillement de 1%, en fonction de  $\sin(2\theta)$ .  $\theta$  est l'angle entre le film et la direction normale au cisaillement. Les données sont obtenues pour une mousse désordonnée avec 400 bulles qui a évolué par mûrissement (40 T2). Pour faciliter leur comparaison, les graphes ont la même échelle. Pour cette raison, quelques points isolés loin de la moyenne n'ont pas pu être représentés.

Les graphes de la Figure 4.1-4 et de la Figure 4.1-5 montrent la variation relative de l'allongement  $\alpha$  en fonction de  $\sin(2\theta)$ , pour une valeur fixe de  $z$ . Quelle que soit  $z$ , on

observe toujours une corrélation linéaire, en accord avec les formules de l'Eq.(4.5). Les figures montrent aussi que les pentes des droites de régression sont une fonction croissante de  $z$ . La deuxième formule de Eq.(4.5) doit donc être généralisée de la façon suivante pour décrire le comportement des mousses désordonnées :

$$\alpha = 1 + \gamma m(z) \sin(2\theta) \quad (4.6)$$

Par la suite, nous appellerons le paramètre  $m(z)$  coefficient de couplage. Sur la Figure 4.1-7 les valeurs de  $m(z)$  extraites de chacun des graphes des Figure 4.1-4 et Figure 4.1-5 sont tracées en fonction de  $z$ . Les résultats obtenus pour les deux types de structures désordonnées Voronoï relaxé (Figure 4.1-4) et Voronoï relaxé mûrie au préalable (Figure 4.1-5) ont plusieurs points en commun :

I) Le coefficient de couplage vaut 1 pour  $z$  proche de  $\langle z \rangle \approx 5.5$ , la valeur moyenne de la valence minimale des films. La relation  $m(5.5) \approx 1$  est plausible puisque pour  $z = 6$ , le film se situe dans une configuration qui ressemble localement à une mousse hexagonale. Rappelons que selon la deuxième formule de Eq.(4.5),  $m=1$  dans une telle mousse.

II) Pour  $z = 3$ , le couplage observé est toujours nul : un film qui appartient à une bulle de valence 3 ne s'allonge donc jamais sous cisaillement. Pour comprendre ce résultat, rappelons le théorème de décoration (Weaire 2002) : lorsqu'on décore les vertex de valence 3 d'une mousse sèche 2D en équilibre par des bordures de Plateau contenant une quantité de liquide suffisamment faible pour que celles-ci ne se touchent pas, la structure obtenue correspond à l'état d'équilibre d'une mousse humide. On peut généraliser ce théorème en remplaçant les bordures de Plateau par des bulles de valence 3, comme le montre la Figure 4.1-6. La structure d'une mousse décorée et cisailée correspond à celle d'une mousse qu'on cisaille d'abord et qu'on décore qu'après. Les bulles de valence trois ont donc une énergie et une forme qui est indépendante de l'orientation et de la position des vertex qu'elles décorent (Kraynik et al 1991).

III) Les résultats présentés sur la Figure 4.1-3 impliquent que la moyenne de  $m(z)$ , pondérée par la distribution de  $z$ , est toujours égale à 1.

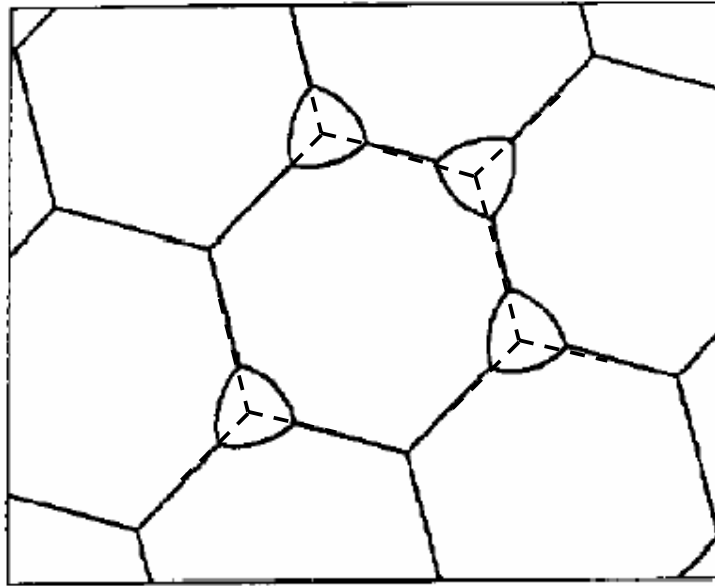


Figure 4.1-6 : Illustration montrant comment des bulles de valence 3 peuvent décorer les vertex au sein d'une mousse. (Kraynik et al 1991). Les lignes pointillées représentent les films avant décoration.

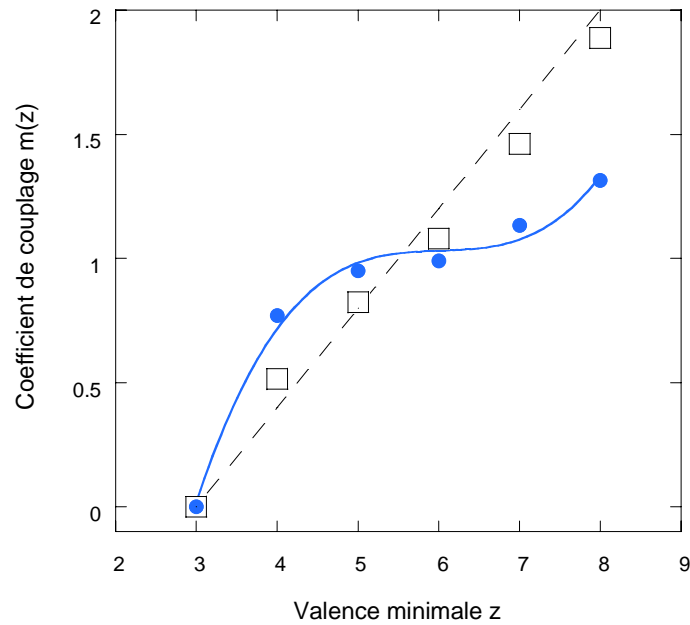


Figure 4.1-7 : Coefficient de couplage  $m(z)$  représenté en fonction de la plus faible des deux valences des bulles séparées par un film, notée  $z$ . Ce graphe résume les données représentées sur la Figure 4.1-4 (mousse Voronoi relaxée, symbole: carrés) et Figure 4.1-5 (mousse Voronoi avec mûrissement, symbole : disque). La droite pointillée représente un ajustement de l'équation (4.7) et la ligne continue celle de l'équation (4.8) avec les paramètres  $A=-0.36$  et  $B=0.092$ .

Les propriétés I), II) et III) imposent des restrictions sur la forme possible de la fonction  $m(z)$ . Si elle a la forme d'un polynôme du premier ordre en  $z$ , le seul choix possible est l'expression suivante :

$$m(z) = \frac{z-3}{\langle z \rangle - 3} \quad (4.7)$$

Comme le montre la Figure 4.1-7, l'Eq. (4.7) décrit en bonne approximation les résultats obtenus pour la mousse du type Voronoi relaxé. De plus, l'Eq. (4.7) est compatible avec le résultat exact pour une mousse ordonnée hexagonale Eq.(4.5). Cependant, la Figure 4.1-7 montre que l'Eq. (4.7) n'est pas un résultat universel: pour la mousse qui a subi un mûrissement, la fonction  $m(z)$  est fortement non-linéaire. Nous l'exprimons par un polynôme d'ordre 3, sous une forme qui vérifie d'emblée les conditions a) et b).

$$m(z) = \frac{z-3}{\langle z \rangle - 3} \left( 1 + A \left[ (z - \langle z \rangle) + B (z - \langle z \rangle)^2 \right] \right) \quad (4.8)$$

La relation III) fixe B, en fonction de la distribution de  $z$ , si bien que A est le seul paramètre libre dans cette expression de  $m(z)$ . Le choix  $A = 0$  correspond à l'éq.(4.7) et la mousse du type Voronoi relaxé, alors que  $A = -0.36$  correspond aux données obtenues avec mûrissement. Les deux types de mousses considérés se distinguent par leur désordre topologique, exprimé par le paramètre  $\mu_2$ , ce qui suggère que A pourrait être une fonction de  $\mu_2$ . Cependant, des simulations d'une plus grande diversité de mousses désordonnées seraient nécessaires pour valider une telle relation. Nous verrons au chapitre 5 comment ces résultats permettent de formuler une loi constitutive qui relie l'élasticité des mousses sèches non seulement à la tension de surface et la taille moyenne des bulles comme le fait la loi de Princen, mais qui tient également compte de la structure topologique.

Nous avons montré que l'équation (4.6) avec un choix judicieux de  $m(z)$  donne en général une bonne estimation de l'allongement des films induit par un cisaillement. Cependant, cette expression ne décrit pas comment un film peut atteindre une longueur nulle lors d'un processus T1, induit par un cisaillement macroscopique. Selon l'Eq. (4.6) la longueur d'un film, orienté de façon à ce qu'il se raccourcisse, diminue exponentiellement avec la déformation. On obtient cette prédiction en intégrant sur des pas de déformation d'un film  $dL/L$  induits par des pas de déformation macroscopique notés  $d\gamma$ . Rappelons que par définition  $\alpha = 1 + dL/L$ , ce qui permet d'exprimer l'Eq. (4.6) de la façon suivante :

$$\frac{dL}{L} = \alpha - 1 = m(z) \sin(2\theta) d\gamma \quad (4.9)$$

Une intégration de cette équation différentielle conduit au résultat :

$$\ln(L) = \gamma m(z) \sin(2\theta) + \text{const.} \quad (4.10)$$

On en déduit

$$L \propto \text{Exp}[\gamma m(z) \sin(2\theta)] \quad (4.11)$$

La longueur d'un film n'atteindrait selon ce calcul la valeur zéro qu'asymptotiquement en fonction de  $\gamma$  et il n'y aurait jamais de réarrangements dans une mousse en écoulement. Pour comprendre ce paradoxe apparent (il y a bien des réarrangements !), discutons d'abord les mousses hexagonales ordonnées. L'expression exacte Eq.(4.5) prédit correctement une longueur de film qui tend vers zéro pour une déformation finie. Celle ci est trop grande pour que la linéarisation qui mène de Eq. (4.5) à Eq. (4.6) soit légitime et pour que Eq. (4.11) puisse décrire correctement la disparition des films. Notons que dans le cas des mousses désordonnées, même des déformations imposées très faibles comparées au seuil d'écoulement macroscopique peuvent induire des réarrangements. De telles mousses peuvent contenir des déformations piégées, si bien que localement l'échantillon a une structure comparable à celle d'une mousse ordonnée dans un état proche du seuil d'écoulement où l'expression linéarisée Eq.(4.5) est inadaptée.

## 4.2 Contrainte et déformation à l'échelle mésoscopique

---

Dans le contexte de la physique des mousses, le terme mésoscopique désigne une échelle de longueur supérieure à la taille des bulles, mais assez fine pour pouvoir résoudre les fluctuations spatiales des propriétés rhéologiques dues au désordre de l'empilement des bulles. Liu et al. ont montré par des simulations à l'aide du modèle de bulles de Durian qu'une mousse désordonnée (c'est-à-dire statistiquement isotrope au niveau macroscopique) peut présenter des comportements élastiques fortement anisotropes à l'échelle mésoscopique (Langer & Liu 1997). Sollich et al. ont présenté un modèle qui explique la rhéologie macroscopique d'une large classe de milieux mous en supposant entre autres que la contrainte seuil présente des fluctuations mésoscopiques, comme nous l'avons rappelé au paragraphe 2.3 (Sollich et al 1997). Il est difficile d'étudier le comportement mésoscopique expérimentalement car un rhéomètre conventionnel n'est sensible qu'aux contraintes et déformations macroscopiques. Même à partir de simulations où la structure de la mousse est parfaitement connue à l'échelle des bulles et des films, il n'est pas évident d'évaluer la contrainte et la déformation mésoscopique, car à l'échelle locale, les notions de la mécanique des milieux continus deviennent inadaptées : le champ de déplacement des points matériels d'un petit amas de bulles déformé est fortement non-affine et conduit à une variation spatiale du tenseur de déformation tellement complexe qu'on ne peut pas formuler sur cette base un modèle constitutif. Il faut donc chercher à décrire la déformation d'une façon plus simple, tout en conservant l'information essentielle. De même, la notion de contrainte devient problématique à l'échelle mésoscopique : si on la définit de manière classique par rapport à un petit élément de surface, la valeur obtenue sera fortement fluctuante selon la position et l'orientation de l'élément. Dans ce paragraphe, nous présentons et évaluons plusieurs approches pour résoudre ces difficultés.

Une méthode a récemment été proposée pour déterminer directement la composante élastique de la déformation d'une mousse qui s'écoule, en analysant sa structure (Aubouy et al 2003): ils considèrent l'ensemble des vecteurs notés  $\mathbf{l}$  qui relient les deux extrémités des films entre vertex voisins. En moyennant sur cet ensemble les produits tensoriels de chaque vecteur  $\mathbf{l}$  avec lui-même, on obtient le tenseur de texture, noté  $\mathbf{M}$  :

$$\mathbf{M} = \langle \mathbf{l} \otimes \mathbf{l} \rangle \quad (4.12)$$

Une construction similaire basée sur les centres des bulles a été proposée récemment (Dollet et al 2005b). Une « déformation statistique » représentée par un tenseur noté  $\mathbf{U}$  est introduite de la façon suivante :

$$\mathbf{U} \equiv \frac{\log(\mathbf{M}) - \log(\mathbf{M}_0)}{2} \quad (4.13)$$

$\mathbf{M}_0$  est défini comme la valeur de  $\mathbf{M}$  dans un état de référence sans contrainte déviatorique et statistiquement isotrope. Eq.(4.12) montre que pour une mousse 2D,  $\mathbf{M}_0$  est donné par le tenseur identité multiplié par  $\langle \mathbf{l}_o^2 \rangle / 2$  (Asipauskas et al 2003).  $\langle \mathbf{l}_o^2 \rangle$  est défini comme la moyenne du carré des vecteurs  $\mathbf{l}$  dans l'état de référence. Aubouy et al. proposent de quantifier la déformation élastique d'une mousse par  $\mathbf{M}$  ou  $\mathbf{U}$ . Ces deux grandeurs sont invariantes lorsqu'on applique des rotations ou translations à la mousse, comme il se doit pour un tenseur de déformation (Macosko 1994). De plus, il a été montré que si on applique une déformation affine à un ensemble de vecteurs  $\mathbf{l}$ , le tenseur  $\mathbf{M}$  obtenu correspond au tenseur Cauchy Green Gauche  $\mathbf{B}$  qui caractérise cette déformation, multiplié par  $\mathbf{M}_0$  (Janiaud & Graner 2005).

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 \mathbf{B} = \langle \mathbf{l}_o^2 \rangle \mathbf{B} / 2 \quad (4.14)$$

D'après l'Eq.(4.14) et la définition de  $\mathbf{B}$ , le rapport  $M_{xy} / (\langle \mathbf{l}_o^2 \rangle / 2)$  correspond à la déformation  $\gamma$  d'une mousse cisailée. La mesure logarithmique de déformation  $\mathbf{U}$  rappelle la déformation rationnelle, souvent utilisée en mécanique des matériaux (Fortes & Ashby 1999). Dans la suite, nous allons raisonner uniquement en termes de  $\mathbf{M}$ .



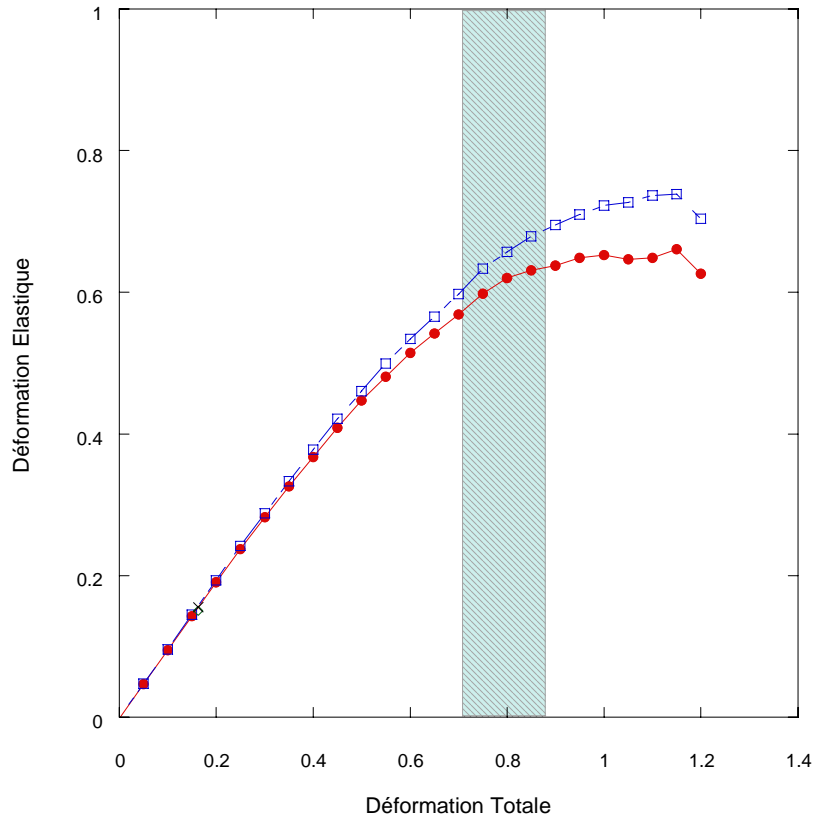


Figure 4.2-1: Déformation élastique en fonction de la déformation imposée pour 10 échantillons initialement du type Voronoï relaxé (400 bulles chacun). Les symboles vides représentent la déformation élastique évaluée en ramenant la contrainte à zéro, alors que les symboles pleins représentent la composante  $xy$  du tenseur  $\mathbf{M}$  divisé par  $\langle \mathbf{l}_o^2 \rangle / 2$ , (cf. Eq.(4.14)). La zone hachurée correspond au seuil d'écoulement.

Pour valider l'évaluation de la déformation élastique à l'aide du tenseur de texture, nous avons soumis de manière quasi statique 10 échantillons du type Voronoi relaxé à une déformation imposée croissante, en l'absence de mûrissement. Les résultats présentés sur la Figure 4.2-1 comparent la part élastique de la déformation déduite de  $2M_{xy}/\langle \mathbf{l}_o^2 \rangle$  à la déformation élastique obtenue directement en relaxant la contrainte. Cette relaxation nous a permis aussi de déterminer systématiquement  $\mathbf{M}_0$ . Manifestement, les déformations élastiques déterminées par ces deux méthodes sont en excellent accord en l'absence de déformation plastique. Au-delà du seuil d'écoulement, on constate un léger écart. Ces résultats montrent que le tenseur de texture permet de distinguer les parts élastique et plastique de la déformation d'une mousse, en analysant sa structure, mais qu'il ne fournit pas de données de haute précision dans le domaine plastique.

### 4.3 Description d'une mousse comme un milieu continu macroscopique

---

Lorsqu'un échantillon est constitué d'un très grand nombre de bulles, on souhaite souvent simplifier la description de sa déformation en faisant abstraction des détails de la structure. La mousse est alors considérée comme un milieu continu et on utilise les tenseurs de contrainte et de déformation (Macosko 1994) pour décrire et modéliser le comportement rhéologique. Nous appellerons « macroscopique » toute résolution spatiale où une telle approche est pertinente. Notons qu'un rhéomètre sonde en général un échantillon à l'échelle macroscopique, via les déplacements et forces mesurés aux surfaces des échantillons. Outre la déformation et la contrainte, le taux de déformation est un paramètre crucial pour le comportement rhéologique, mais dans ce chapitre, nous allons restreindre la discussion aux déformations quasistatiques. Cela signifie qu'on considère un cisaillement d'amplitude  $\gamma$  comme une succession de petits pas d'amplitude  $\delta\gamma$  dont chacun est suivi d'une mise en équilibre de la structure. Une déformation quasistatique est bien définie si dans la limite  $\delta\gamma \rightarrow 0$ , une structure unique est obtenue à l'issue de cette procédure.

Les simulations rappelées dans le chapitre 2 montrent que l'histoire des déformations subies par la mousse depuis sa création peut modifier sa réponse à une contrainte. Le moyen le plus élémentaire pour tenir compte de l'histoire rhéologique consiste à distinguer les contributions élastique  $\gamma^e$  et plastique  $\gamma^p$  de la déformation. Considérons un échantillon initialement dans un état de référence sans contrainte, ni déformation, correspondant à l'origine du graphe de la Figure 4.3-1a. On impose progressivement une déformation qui dépasse le seuil d'écoulement. Pour déterminer  $\gamma^e$  et  $\gamma^p$ , on relâche la contrainte à zéro et on observe la variation de déformation correspondante.

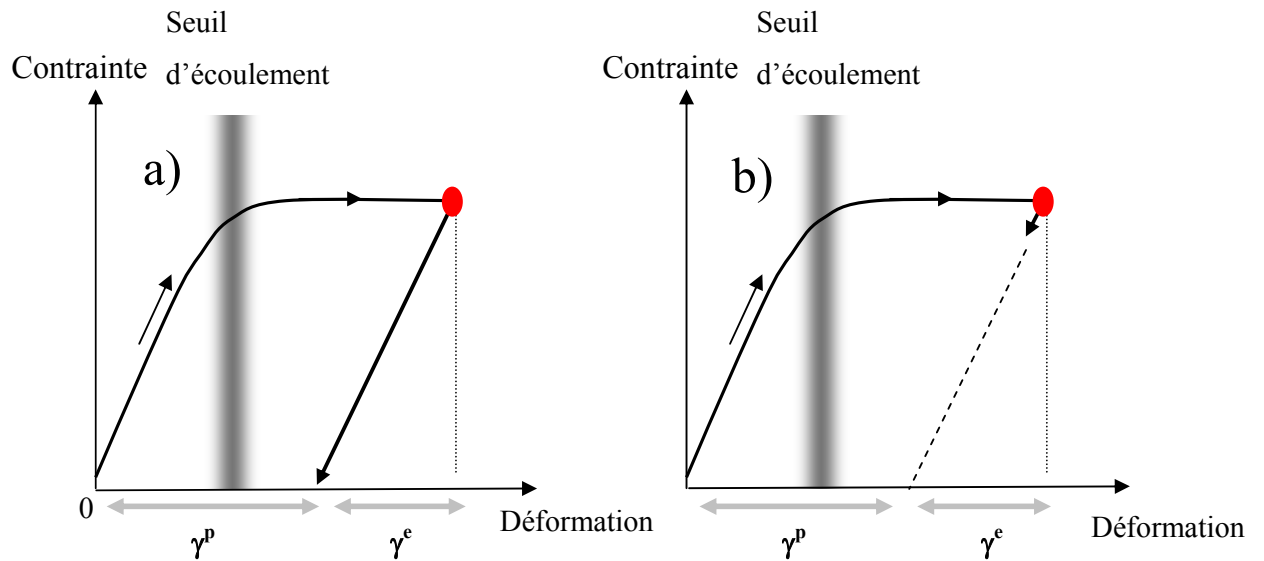


Figure 4.3-1 a) Illustration schématique d'une expérience quasi statique qui permet de distinguer les parties élastique et plastique d'une déformation, notées respectivement  $\gamma^e$  et  $\gamma^p$ . b) Ce schéma illustre une procédure simplifiée pour obtenir  $\gamma^e$  et  $\gamma^p$  : la contrainte n'est pas relaxée à zéro en fin d'expérience, mais seulement très légèrement.  $\gamma^e$  est déterminé par l'extrapolation symbolisée par la ligne pointillée.

Cette procédure permet toujours de suivre l'évolution des deux composantes de la déformation, par exemple au cours d'une simulation de fluage (cf. chapitre 5.1). Cependant, la méthode est lourde à mettre en œuvre car pour chaque décomposition de la déformation en composantes élastique et plastique, il faut simuler une relaxation de contrainte.

Une façon plus élégante d'accéder à l'information recherchée consisterait à étudier comment l'histoire des déformations subies est « inscrite » dans la structure de la mousse à l'échelle des bulles. Nous avons décrit une telle tentative qui utilise un tenseur de texture au paragraphe 4.1.2 mais elle donne des résultats qui dévient légèrement de ceux obtenus par la procédure discutée ci-dessus. Ceci nous a amené à mettre au point une autre approche qui associe extrapolation et précision et qui est illustrée sur la Figure 4.3-1b. Elle se fonde sur l'hypothèse que lorsqu'on relâche la contrainte appliquée à zéro, la déformation élastique diminue en bonne approximation linéairement avec la contrainte. En conséquence, il suffit de varier la contrainte très légèrement et d'extrapoler la variation de la déformation observée pour estimer sa valeur à contrainte zéro. Pour valider cette méthode pour les mousses 2D sèches dans le cadre d'une simulation de fluage, nous avons réalisé l'expérience illustrée sur

la Figure 4.3-2. Nous créons un échantillon de 400 bulles du type Voronoi relaxé. Nous lui appliquons une contrainte égale à  $0.25 T/\langle R \rangle$ , largement inférieure à la contrainte seuil et ne provoquant pas un nombre significatif de réarrangements de bulles. La déformation obtenue est donc élastique.

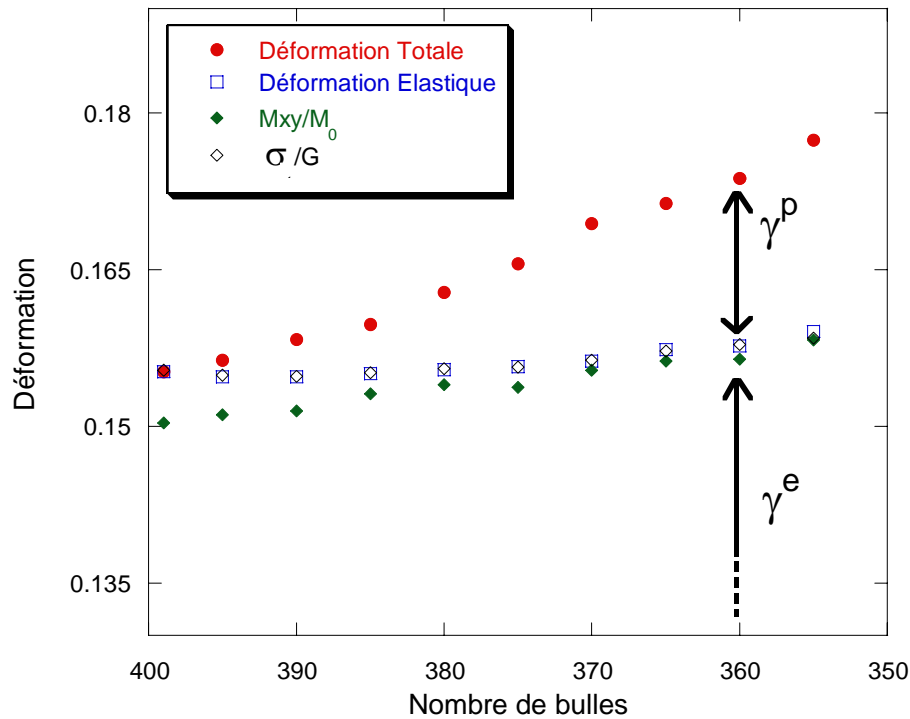


Figure 4.3-2 : Déformation élastique en fonction du nombre de bulles pendant un fluage sous contrainte égale à  $0.25 T/\langle R \rangle$  pour 10 échantillons du type Voronoï relaxé. Les carrés représentent la déformation élastique évaluée en ramenant la contrainte à zéro. Les losanges vides représentent la déformation élastique évaluée par extrapolation. Les losanges pleins représentent la composante  $xy$  du tenseur  $M$  divisé par  $M_0$ , évalué par l'Eq.(4.14). Enfin les disques représentent la déformation totale.

Nous soumettons cet échantillon à un mûrissement, en maintenant la contrainte constante. Le mûrissement conduit à une réduction progressive du nombre de bulles via des processus T2. Lorsque le nombre de bulles atteint 340, nous relâchons la contrainte à zéro. La déformation qui accompagne cette relaxation est élastique : en effet, elle n'est pas accompagnée par un nombre significatif de réarrangements T1 de bulles (dans un cas sur dix nous avons observés 1 ou 2 T1). Puisque nous connaissons par ailleurs la déformation totale, nous obtenons la déformation plastique par soustraction. On remarque que sa valeur se raccorde très bien avec celle déterminée par la procédure fondée sur une petite variation de la contrainte appliquée

présentée ci-dessus. Cette observation valide la procédure que nous utiliserons dans le chapitre 5.1.1 pour analyser origine de la déformation irréversible et du ramollissement des mousses lors d'un fluage.

## 4.4 Couplage entre les échelles

---

Pour évaluer la contrainte d'une mousse à une échelle mésoscopique, il faut d'abord définir une division de l'échantillon en « zones mésoscopiques ». Le but est de parvenir à une division aussi fine que possible pour ne pas effacer les variations spatiales des propriétés mécaniques, sans introduire artificiellement par le découpage des fluctuations de contrainte entre les zones. En même temps, il est souhaitable que les zones ne soient pas plus petites que l'étendue d'un réarrangement T1 élémentaire.

La contrainte moyenne d'un échantillon macroscopique de mousse se réduit dans le cas quasistatique à deux contributions : celle des pressions  $p_k$  du gaz dans les  $N$  bulles que nous distinguons par un indice  $k$ , et celle due à la tension interfaciale  $T$ . Bachelor a montré que (Bachelor 1970), la contribution interfaciale est obtenue par une intégrale sur la totalité des films dont l'élément d'aire est noté  $dS$ .  $\mathbf{n}$  est un vecteur normal à l'élément de surface,  $V$  est le volume total de la mousse et  $V_k$  le volume de la bulle  $k$ .

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{NV} \sum_{k=1}^N (p_k V_k) \delta_{ij} + \frac{T}{NV} \iint (\delta_{ij} - n_i n_j) dS \quad (4.15)$$

En deux dimensions, cette expression devient

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{NA} \sum_{k=1}^N (p_k A_k) \delta_{ij} + \frac{T}{NA} \iint t_i t_j dL \quad (4.16)$$

Les aires  $A$  remplacent les volumes  $V$ , et l'intégrant s'exprime en fonction du vecteur tangent  $\mathbf{t}$  au film. L'intégration sur l'aire des films est remplacée par une intégration sur un élément de longueur curviligne  $dL$ .

Nous proposons deux schémas possibles pour diviser une mousse 2D en zones mésoscopiques. La « division cartésienne » consiste à superposer à la mousse un quadrillage régulier qui découpe sa structure en zones identiques de forme carrée. Pour évaluer la contrainte mésoscopique, on étend l'intégration dans Eq. (4.16) à la totalité des films d'une zone. La « division topologique » utilise le même type de quadrillage, mais on construit d'abord le centre de chaque bulle et on affecte la bulle entière à la zone à laquelle son centre appartient.

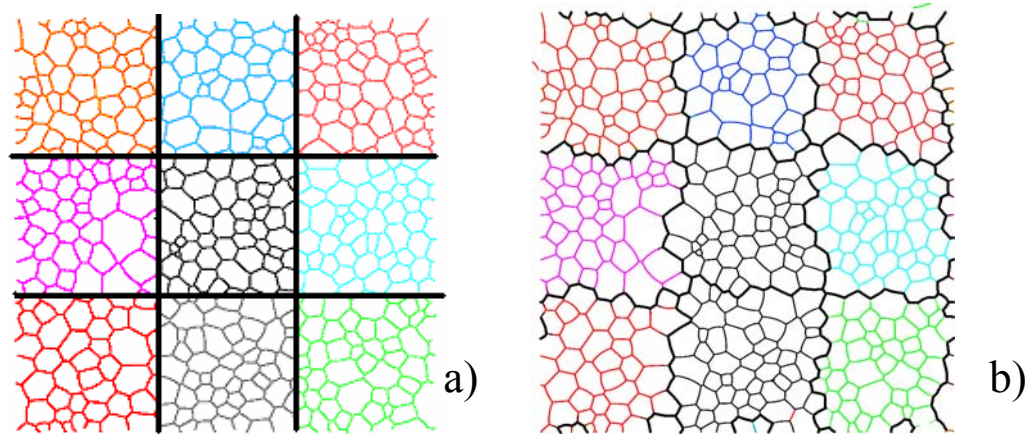


Figure 4.4-1 Division d'un échantillon de mousse avec conditions aux limites périodiques en 9 zones mésoscopiques par les méthodes : a) cartésienne et b) topologique (cf. texte), 400 bulles types Voronoï relaxé.

La contrainte moyenne dans une zone, que nous appellerons « contrainte mésoscopique » et que nous noterons  $\sigma^M$  s'effectue à l'aide de l'Eq. (4.16). Si on utilise une division cartésienne, l'intégration s'étend sur tous les films contenus dans la zone. Lorsqu'un film franchit une des frontières du quadrillage, seule sa partie contenue dans la zone est prise en compte. Pour la division topologique, l'intégration s'étend sur tous les films des bulles affectées à la zone. Dans ce dernier cas, les films à la périphérie d'une zone ne contribuent qu'une interface à l'intégrale dans Eq. (4.16) alors que les films à l'intérieur contribuent pour deux interfaces. Ce choix évite de compter des interfaces en double lorsqu'on moyenne les contraintes mésoscopiques pour les lier à la contrainte macroscopique. Pour comparer les mérites des divisions cartésienne et topologique, nous avons considéré une mousse 2D constituée d'un empilement parfait de bulles hexagonales identiques. La contrainte d'une bulle individuelle, évaluée par Eq. (4.16), est nulle. On s'attend donc à une contrainte homogène et nulle à l'échelle mésoscopique. Ceci est exact pour toute division topologique, mais la simulation montre des fluctuations de contrainte dépendantes du choix du quadrillage pour une division cartésienne. Ceci est illustré sur la Figure 4.4-2.

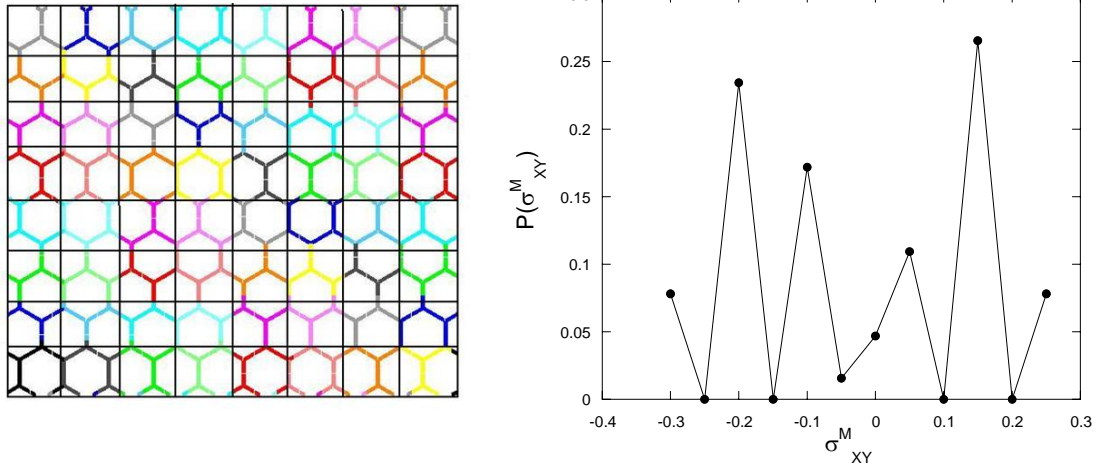


Figure 4.4-2 A gauche, division cartésienne en 64 zones mésoscopiques d'une mousse de 100 bulles hexagonales. A droite, distribution de la contrainte  $\sigma^M_{xy}$  des zones mésoscopiques.

Puisque ces fluctuations ne traduisent aucune information physique, nous en déduisons que la division topologique est un meilleur choix pour analyser une mousse statique, surtout lorsqu'on considère des zones mésoscopiques qui ne comprennent qu'un faible nombre de bulles. Notons cependant qu'une division cartésienne peut être pertinente lorsqu'il s'agit d'obtenir une contrainte moyennée dans le temps pour une mousse en écoulement stationnaire (Dollet et al 2005b).

Dans une mousse désordonnée en équilibre statique, la contrainte de cisaillement présente des fluctuations spatiales. Notons  $\xi$  leur longueur de corrélation, exprimée en diamètre moyen de bulles. On s'attend à ce que les contraintes d'un ensemble de zones mésoscopiques  $\sigma^M_{xy}$  fluctuent comme des variables aléatoires indépendantes si chaque zone contient plus de  $\xi^2$  bulles. Toute zone contenant  $N_{\text{més}} \gg \xi^2$  bulles peut être sous-divisée en  $N_{\text{més}}/\xi^2$  blobs (cf. Figure 4.4-3 ). La moyenne des contraintes de cisaillement des blobs d'une zone mésoscopique est égale à  $\sigma^M_{xy}$ . Les fluctuations de contrainte des blobs autour de  $\sigma^M_{xy}$  sont indépendantes, et peuvent être décrites par  $N_{\text{més}}/\xi^2$  variables aléatoires indépendantes. Par conséquent, on peut appliquer la loi des grands nombres (Mandel 1995) : la variance de  $\sigma^M_{xy}$ , évaluée sur l'ensemble des zones mésoscopiques, doit varier comme  $\xi^2/N_{\text{més}}$ . Autrement dit, si on divise une mousse contenant 400 bulles en X zones, la variance des contraintes mésoscopiques doit varier linéairement avec X tant que  $400/X \gg \xi^2$ . L'analyse de la variance de  $\sigma^M_{xy}$  en fonction de X permet donc d'estimer  $\xi$ .



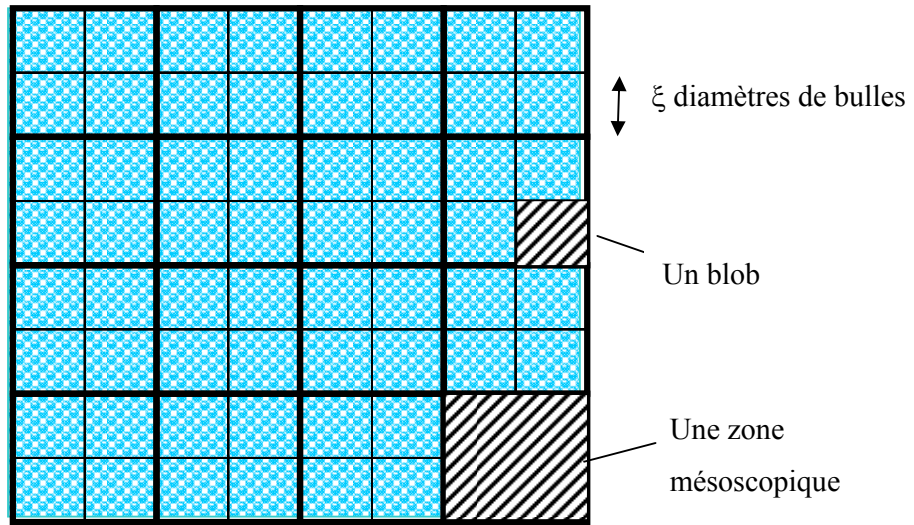


Figure 4.4-3 Cette figure illustre les deux unités constitutives qui interviennent dans l'analyse statistique développée dans le texte : le blob et la zone mésoscopique.

Par définition, les fluctuations de contrainte des blobs sont des variables aléatoires indépendantes. Par conséquent, on peut appliquer le théorème de la limite centrale :  $\sigma_{xy}^M$  doit fluctuer comme une variable aléatoire gaussienne et les moments statistiques de  $\sigma_{xy}^M$  d'ordre  $r$ , notés  $M_r$ , doivent être donnés par l'expression (Mandel 1995):

$$M_r \equiv \left\langle \left( \sigma_{xy}^M - \langle \sigma_{xy}^M \rangle \right)^r \right\rangle = (r-1)!! V^{r/2} \quad (4.17)$$

$(r-1)!!$  représente l'expression  $(r-1)(r-3)\dots 5.3.1$  et  $V$  la variance de  $\sigma_{xy}^M$ . On s'attend donc à ce que  $M_4$  et  $M_2$  soient liés par :

$$M_4 = 3 M_2^2 \quad (4.18)$$

En termes des moments, notre discussion de la loi des grands nombres conduit à la variation suivante en fonction du nombre de zones mésoscopiques :

$$M_2 \propto X \quad (4.19)$$

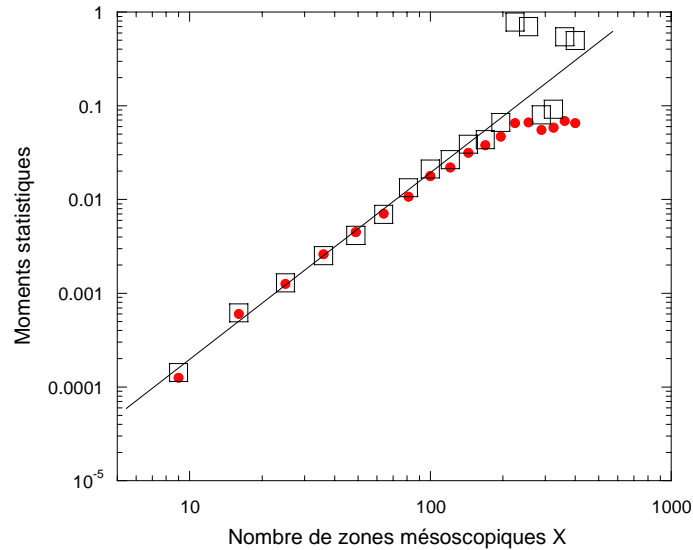


Figure 4.4-4 : Moments de la distribution des contraintes mésoscopiques  $\sigma_{xy}^M$ , calculées sur 10 échantillons de 400 bulles du type Voronoï relaxé :  $M_4$  (symbole : carré) et  $3M_2^2$  (symbole : disque plein), en fonction du nombre de zones. La droite représente la loi de puissance avec l'exposant attendu théoriquement pour une statistique gaussienne (cf. Eq.(4.19)).

Dans le but d'estimer la portée des corrélations spatiales des fluctuations de contrainte dans une mousse, nous étudions la gamme de tailles de zones mésoscopiques où Eq. (4.18) ainsi que (4.19) s'appliquent. Les données présentées sur Figure 4.4-4 montrent que le régime où les contraintes mésoscopiques fluctuent de façon indépendante s'étend jusqu'à une taille de zone d'environ 4 bulles. Pour évaluer si cette conclusion s'applique à d'autres types de mousses sèches désordonnées, nous avons soumis des mousses Voronoï relaxées à un mûrissement jusqu'à ce que le nombre de bulles ait diminué de 15%. Sur la Figure 4.4-5 le 4<sup>ème</sup> moment de la distribution des contraintes obtenues sous ces conditions est comparé à sa valeur initiale, en fonction du nombre de zones. Les résultats sont proches ce qui suggère que les fluctuations gaussiennes de contrainte mesoscopique sont une caractéristique générale des mousses 2D sèches en l'absence de contrainte macroscopique. La longueur de corrélation  $\xi$  est de l'ordre de 2 bulles. A une échelle inférieure, l'analyse met en évidence des corrélations significatives de contrainte dans la structure. Si, dans le cadre d'une modélisation, on souhaite décomposer la mousse en zones mésoscopiques, un choix inférieur à 4 bulles par zone ne sera pas pertinent, car on sera alors obligé de représenter les corrélations entre zones mésoscopiques. De plus, les réarrangements T1 dans une mousse 2D sèche font souvent

intervenir 4 bulles, ce qui suggère aussi que ceci est une limite inférieure raisonnable pour la taille d'une zone mésoscopique.

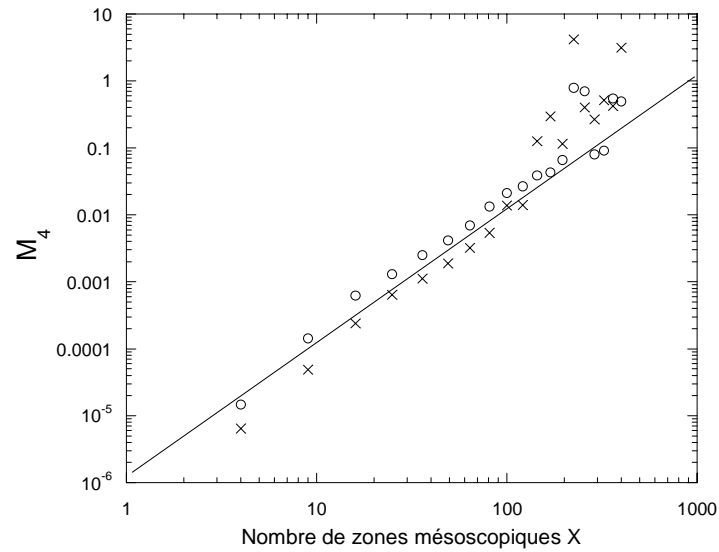


Figure 4.4-5 : 4<sup>ème</sup> moment de la distribution des contraintes mésoscopiques de deux types d'échantillon : Voronoï relaxé avec 400 bulles (cercles), la même structure après un mûrissement tel que le nombre de bulles a diminué de 15% (croix). La droite représente la loi de puissance avec l'exposant attendu théoriquement pour une statistique gaussienne (cf. (4.18) et Eq.(4.19)).

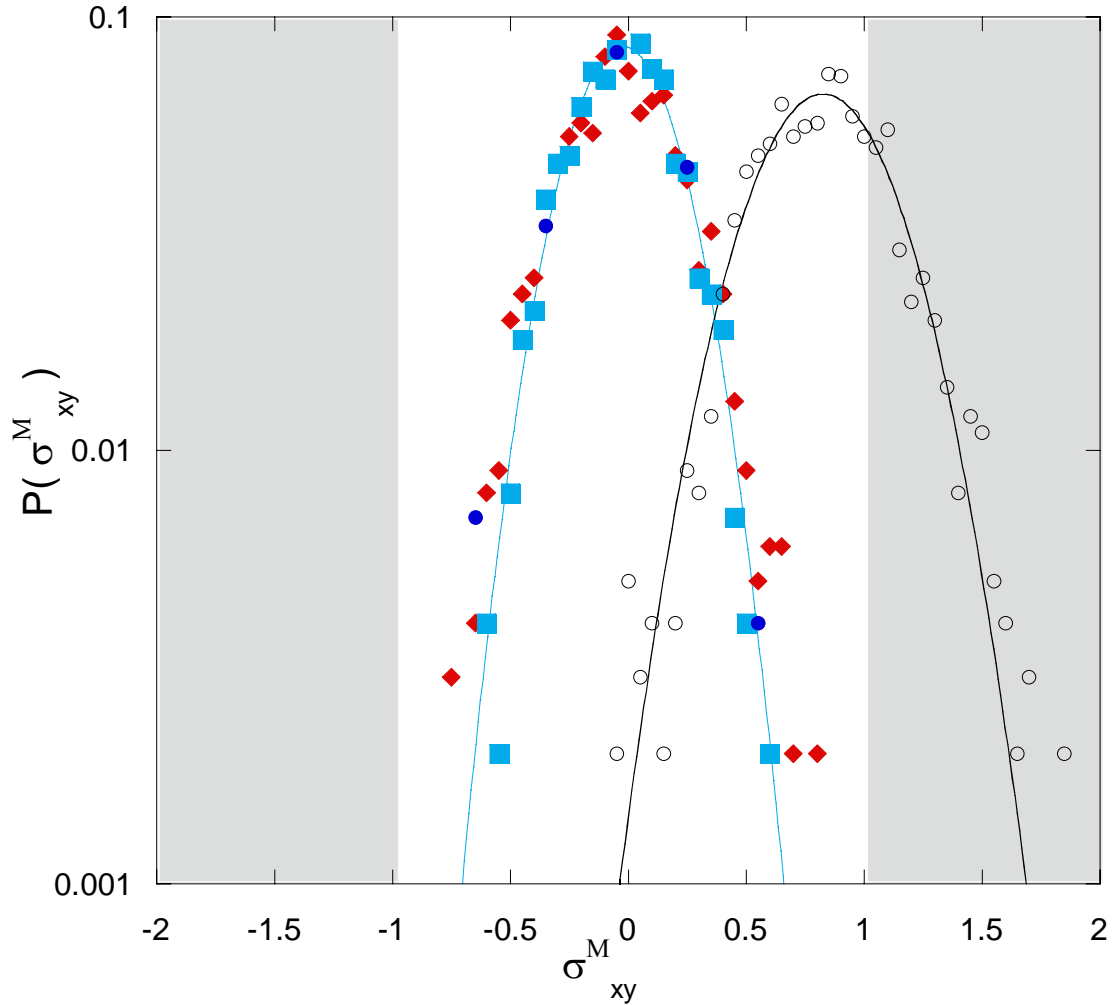


Figure 4.4-6 Distribution normée des contraintes mésosocopiques  $\sigma_{xy}^M$  de 10 échantillons de 400 bulles, chacun découpés en 100 zones en utilisant une division topologique. Les caractéristiques de 4 types d'échantillon ainsi que les paramètres des distributions gaussiennes correspondantes sont présentés dans le Tableau 4.4-1. Les zones grises indiquent le domaine où la contrainte appliquée à l'échelle macroscopique induirait un écoulement de l'ensemble de la mousse. Les courbes continues représentent des ajustements de distribution gaussienne pour les données du type B) et C). Les courbes ajustées pour les données du type A et D sont proches de celles du type B) (cf. Tableau 4.4-1) et n'ont pas été représentées pour ne pas surcharger la figure.

<i>Symbole sur la Figure 4.4-6</i>	<i>Préparation de la mousse</i>	<i>Moyenne de <math>\sigma_{xy}^M</math> (N)</i>	<i>Variance de <math>\sigma_{xy}^M</math> (N)</i>	<i><math>\chi^2</math></i>
<i>losange</i>	<i>A) Voronoi relaxé</i>	<i>-0.03</i>	<i>0.068</i>	<i>0.001</i>
<i>carré</i>	<i>B) Comme A), puis mûrissement avec 47 T2 et 50 T1.</i>	<i>-0.02</i>	<i>0.051</i>	<i>0.0004</i>
<i>cercle</i>	<i>C) Comme A), puis cisaillement de 200%</i>	<i>0.83</i>	<i>0.088</i>	<i>0.001</i>
<i>disque</i>	<i>D) Comme C), puis relaxation de la contrainte à zéro</i>	<i>-0.04</i>	<i>0.056</i>	<i>0.0006</i>

Tableau 4.4-1 Caractéristiques des mousses utilisées pour les simulations de la Figure 4.4-6. La valeur moyenne  $M_1$  et la variance  $V$  des distributions gaussiennes ajustées aux contraintes mésoscopiques sont précisées, ainsi que la qualité de l'ajustement, quantifiée par le coefficient  $\chi^2$ .

Pour compléter notre discussion des fluctuations de contrainte mésoscopique, nous représentons les distributions en fonction de l'histoire rhéologique de l'échantillon sur la Figure 4.4-6. On constate que la distribution des contraintes a toujours une allure gaussienne, mais sa moyenne et sa variance augmentent en présence d'une contrainte macroscopique. La distribution des contraintes mésoscopique en l'absence de contrainte macroscopique déviatorique est très robuste : ni un mûrissement important ni un écoulement plastique suivi d'une relaxation de la contrainte macroscopique ne la modifient d'une manière significative.

Ce résultat rappelle la distribution gaussienne des longueurs de films discutée dans le paragraphe 4.1.1 qui était elle aussi très robuste. Le lien entre les deux peut être discuté à l'aide de l'équation (4.16) que nous simplifions en écrivant seulement la composante non-diagonale de la contrainte et en introduisant l'angle  $\theta$  entre un élément de longueur de film  $dL$  et la direction de l'axe  $x$ . De plus, nous décomposons l'intégrale sur une zone mésoscopique en une somme des contributions de chaque film :

$$\sigma_{xy}^M = \frac{T}{N_{\text{més}} A_{\text{més}}} \sum_{\text{films d'une zone}} \int \sin(2\theta) dL \quad (4.20)$$

$A_{\text{més}}$  et  $N_{\text{més}}$  désignent l'aire de la zone mésoscopique et le nombre de bulles qu'elle contient. Estimons  $\sigma_{xy}^M$  à partir d'une description statistique des films. En l'absence de contrainte déviatorique, aucune direction des films d'une mousse désordonnée n'est privilégiée. De plus, nous supposons que la distribution des angles  $\theta$  des films est aléatoire.

En négligeant toute corrélation entre les angles et les longueurs de films et en introduisant un indice  $i$  pour distinguer les films, nous simplifions encore l'expression précédente :

$$\sigma_{xy}^M = \frac{T}{N_{\text{mésos}} A_{\text{mésos}}} \sum_i \sin(2\theta_i) L_i \quad (4.21)$$

$L_i$  est la longueur d'un film,  $\theta_i$  est la valeur moyenne de  $\theta$  le long du film  $i$ . La formule (4.21) montre que chaque film de la zone contribue avec un poids  $\sin(2\theta_i)L_i$  à la contrainte mésoscopique. La distribution de  $\sin(2\theta_i)L_i$  résulte de celle des angles  $\theta_i$  (supposée aléatoire) et de celle des longueurs  $L_i$  (gaussienne, comme le montre la Figure 4.4-1). Nous avons simulé la distribution de  $\sin(2\theta_i)L_i$  en générant aléatoirement 10000 couples de valeurs ( $\theta_i$ ,  $L_i$ ). La Figure 4.4-7 montre que la distribution obtenue est fortement non gaussienne. Les fluctuations gaussiennes de contraintes mésoscopiques ne s'expliquent donc pas pour la distribution gaussienne des longueurs des films.

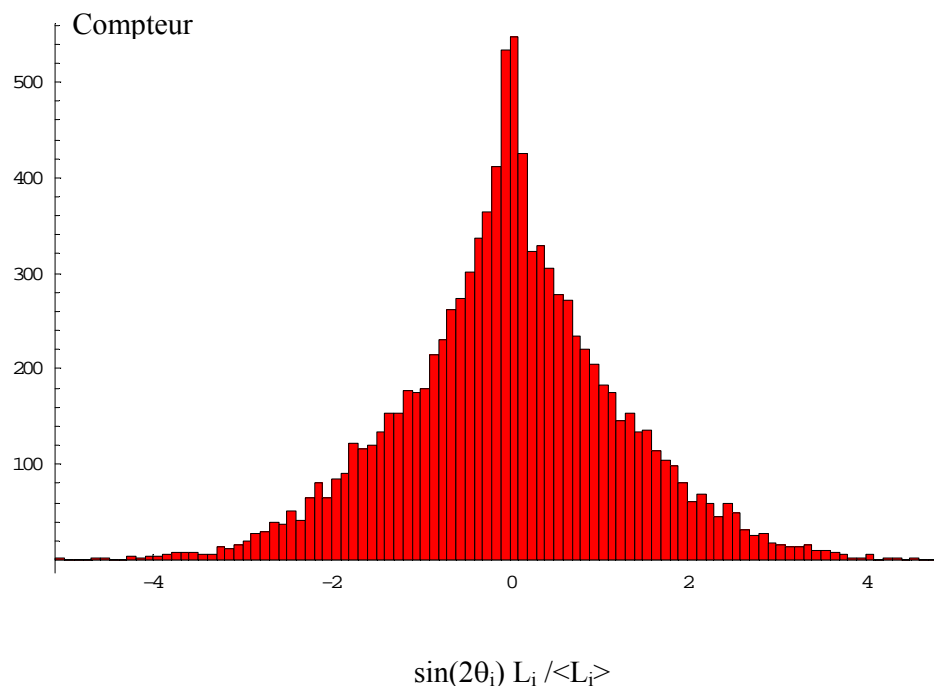


Figure 4.4-7 Histogramme représentant la distribution de la variable  $\sin(2\theta_i)L_i / \langle L \rangle$  obtenu à partir d'un échantillon de 10000 valeurs. La distribution de la longueur des films  $L_i$  suit une loi gaussienne indépendante de la distribution aléatoire de l'angle  $\theta_i$ .

Une moyenne de trois valeurs qui suivent la distribution  $\sin(2\theta_i)L_i / \langle L \rangle$ , correspondant à la contrainte mésoscopique estimée pour une bulle de la valence la plus faible possible 3, a déjà une forme très proche de la distribution gaussienne comme le montre la

Figure 4.4-8. Pour des valences et donc nombres de films plus élevés, cette tendance est encore plus nette, en accord avec le théorème de la limite centrale. Ces résultats suggèrent que même les bulles individuelles devraient présenter des fluctuations de contrainte gaussiennes. Si ce type de fluctuation n'apparaît clairement qu'à partir d'une taille de zone mésoscopique de quatre bulles selon Figure 4.4-4 et Figure 4.4-5, c'est sans doute lié à des corrélations entre les longueurs et orientations des films directement voisins.

Discutons maintenant la distribution de contraintes mésoscopiques obtenue lorsqu'on soumet l'échantillon de mousse à un cisaillement de 200% (cf. Figure 4.4-6). La moyenne de la distribution des contraintes mésoscopique doit par définition varier comme la contrainte macroscopique, en accord avec les données. D'une manière plus surprenante, la distribution des contraintes mésoscopiques s'élargit sous l'effet de la déformation macroscopique imposée. Cela suggère que le couplage entre déformation macroscopique et contrainte mésoscopique est hétérogène, comme si certaines zones étaient dures et d'autres molles. Une telle hétérogénéité a été évoquée par Liu et al dans le cadre d'un modèle de la viscoélasticité des mousses (Liu et al 1996). Nous analysons l'hétérogénéité de la réponse élastique en comparant les variations de la contrainte de cisaillement mésoscopique  $\Delta\sigma_{xy}^M$  des bulles individuelles aux variations macroscopiques, noté  $\Delta\Sigma_{xy}$ , qui les induisent. Ces simulations sont réalisées dans le domaine de l'élasticité linéaire.

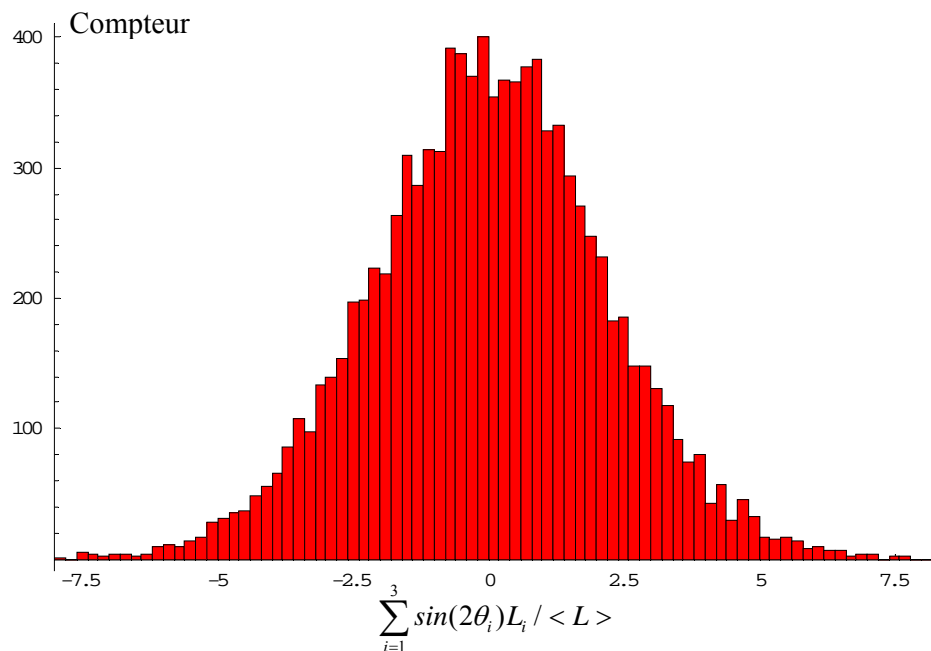


Figure 4.4-8 Histogramme qui représente la distribution de 10000 nombres aléatoires, distribués selon l'expression  $\sum_{i=1}^3 \sin(2\theta_i)L_i / \langle L \rangle$ . L'angle  $\theta$  suit une distribution isotrope, indépendante de celle de la longueur des films  $L$  dont la distribution représentée sur la Figure 4.4-7.

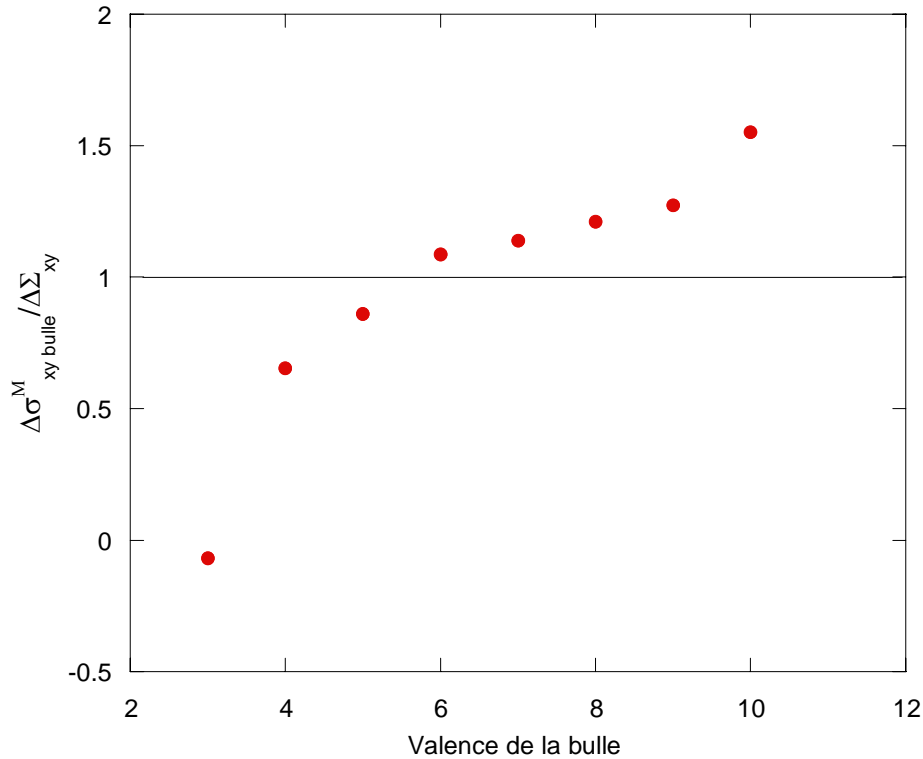


Figure 4.4-9 : Variation de contrainte des bulles individuelles  $\Delta\sigma_{xy}^M$  induite par une variation imposée de la contrainte macroscopique  $\Delta\Sigma_{xy}$ , en fonction de la valence des bulles. La contrainte macroscopique est plusieurs ordres de grandeur inférieure à la contrainte seuil. Ces résultats ont été obtenus pour 10 mousses de 400 bulles et du type Voronoi relaxé.

Comme les résultats du paragraphe 4.1.2 ont mis en évidence que le couplage entre déformations locale et macroscopique dépend de la valence des bulles dans le voisinage d'un film, nous représentons sur la Figure 4.4-9 le rapport  $\Delta\sigma_{xy}^M / \Delta\Sigma_{xy}$  en fonction de la valence des bulles. On remarque que pour des bulles de valence 5 ou 6 les variations de contrainte macroscopique et mésoscopique sont proches. De manière générale, le couplage des bulles augmente de façon monotone avec leur valence et s'écarte beaucoup de la moyenne aux extrémités de la gamme. Ceci explique l'élargissement de la distribution des contraintes discutée ci-dessus. De manière remarquable, la contrainte des bulles de valence 3 est même



totallement insensible à une variation de la contrainte macroscopique. Ceci s'explique par un théorème de décoration, comme nous l'avons montré au paragraphe 4.1.2.

Les résultats présentés sur la Figure 4.4-10 rappellent des simulations numériques quasistatistiques par Kabla et al qui ont étudié la contrainte dans des mousses 2D sèches désordonnées polydisperses cisillées entre deux parois parallèles (Kabla & Debregeas 2003). Pour des cisaillements importants, ces auteurs ont observé systématiquement une localisation de l'écoulement proche des parois, comme nous le discuterons dans le paragraphe 5.3. Ils ont choisi comme zone mésoscopique les bulles individuelles, et ils ont étudié la distribution de leurs contraintes de cisaillement soit au sein d'une bande d'écoulement, soit dans une région à l'écart d'une telle bande.

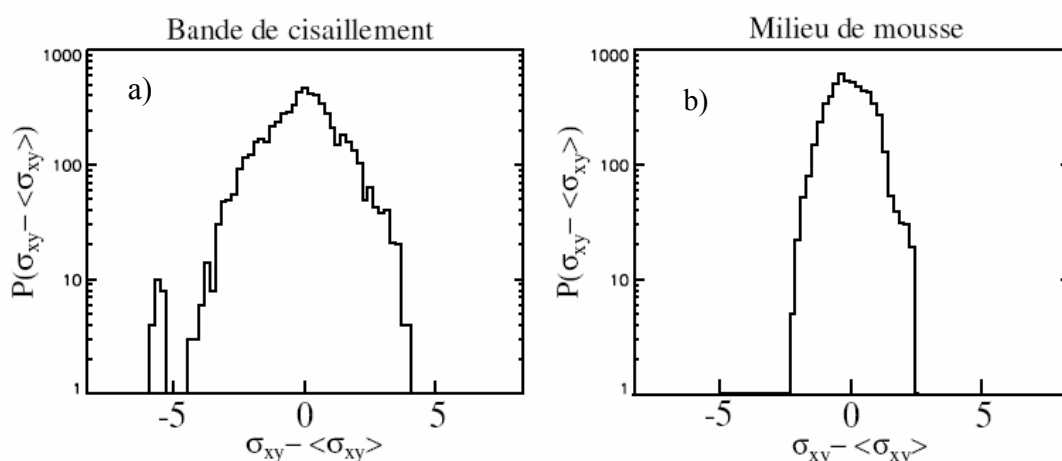


Figure 4.4-10 : Distribution des contraintes des bulles individuelles dans une mousse cisillée au-delà du seuil d'écoulement entre deux parois parallèles : a) dans une bande de cisaillement et b) au milieu de la mousse (Kabla & Debregeas 2003).

Les Figure 4.4-10 a) et b) ressemblent qualitativement à la courbe de la Figure 4.4-6, obtenue suite à un cisaillement de 200%. Cependant, les données de Kabla et al ne suivent pas aussi clairement une distribution gaussienne. Ceci peut être lié au choix d'une zone mésoscopique très petite où selon nos simulations on s'attend en effet à un comportement non-gaussien (cf. Figure 4.4-6). Par ailleurs, les données de Kabla et al, obtenues à partir d'une fraction non-spécifiée d'un échantillon de 768 bulles présentent des fluctuations statistiques plus importantes que les nôtres, obtenues à partir de 4000 bulles.

Les travaux de Kabla et les distributions de contrainte (Figure 4.4-6) indiquent clairement un élargissement de la distribution de la contrainte à l'échelle des bulles

individuelles spécifique aux bandes de cisaillement. Cela soulève la question, dans quelle mesure l'élargissement de la distribution des contraintes dans des zones mésoscopiques de 4 bulles mises en évidence sur la Figure 4.4-9, résulte de la présence de bandes de cisaillement. Sur la Figure 4.4-11, nous comparons les distributions de contrainte d'une part à une déformation égale au seuil d'écoulement où la probabilité de bandes de cisaillement est faible (cf. chapitre 5) et d'autre part à une déformation de 200% où les bandes apparaissent systématiquement. L'absence d'une différence significative entre les distributions observées suggère fortement que l'élargissement de la distribution des contraintes mésoscopiques à l'échelle de 4 bulles sous l'effet d'une déformation est dominée par l'effet du couplage hétérogène évoqué ci-dessus.

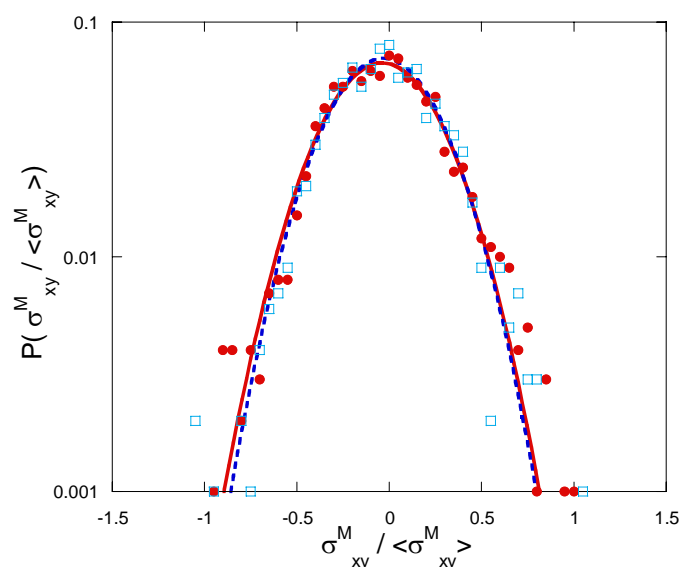


Figure 4.4-11 : Distribution des contraintes de cisaillement dans des zones mésoscopiques constituées de 4 bulles en moyenne, ainsi que leur ajustement par une loi gaussienne pour 2 états : cercles (trait plein) : état C (cf. Tableau 4.4-1), carrés (trait pointillé) état comme C, mais pour une déformation égale au seuil d'écoulement. Les distributions sont obtenues à partir de 10 échantillons de 400 bulles.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont de nombreuses conséquences pour le comportement rhéologique macroscopique que nous discuterons dans le chapitre 5.

## **5 Ecoulement**

## 5.1 Fluage et mûrissement

### 5.1.1 Introduction

L'étude expérimentale de la viscoélasticité des mousses 3D illustrée sur la Figure 5.1-1 a récemment montré que strictement parlant, une mousse ne se comporte jamais comme un solide (Cohen-Addad et al 2004). Si on la soumet à une contrainte de cisaillement largement inférieure à la contrainte seuil on observe d'abord une relaxation transitoire et par la suite un écoulement lent stationnaire, comme s'il s'agissait d'un liquide de Maxwell d'une très grande viscosité notée  $\eta_0$  et d'une complaisance notée  $J_1 + J_0$  (cf. Figure 5.1-1 c).

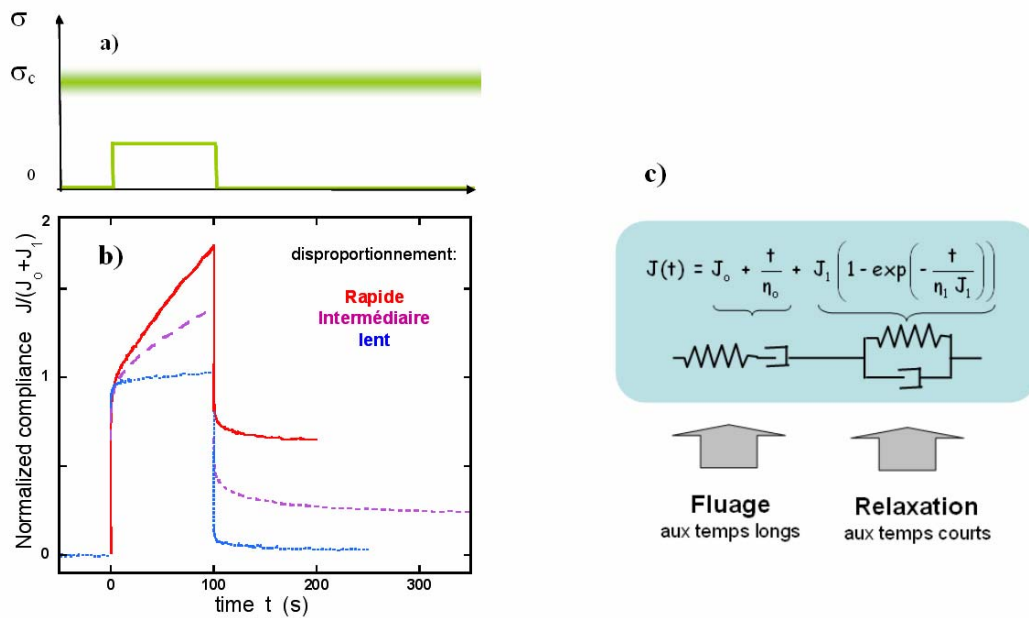


Figure 5.1-1 a) Contrainte de cisaillement  $\sigma$ , largement inférieure à la contrainte seuil  $\sigma_c$ , appliquée à des mousses 3D lors d'une expérience de fluage. b) Complaisance normée en fonction du temps mesurée en réponse à la contrainte représentée en a). Les 3 courbes montrent le comportement de mousses dont la taille des bulles et la fraction volumique de gaz sont similaires, mais qui se distinguent par la vitesse du mûrissement (Cohen-Addad et al 2004). Les complaisances  $J_0$  et  $J_1$  sont expliquées sur la figure c) qui montre le schéma d'un modèle rhéologique phénoménologique qui décrit bien les observations expérimentales.

Comme le montre la Figure 5.1-2, le temps caractéristique  $(J_0+J_1) \eta_0$  de ce fluide de Maxwell varie linéairement avec l'inverse du taux de réarrangements de bulles par unité de temps et de volume, noté R. Il a été déterminé expérimentalement pendant les mesures rhéologiques par diffusion multiple de la lumière cohérente (spectroscopie DWS).

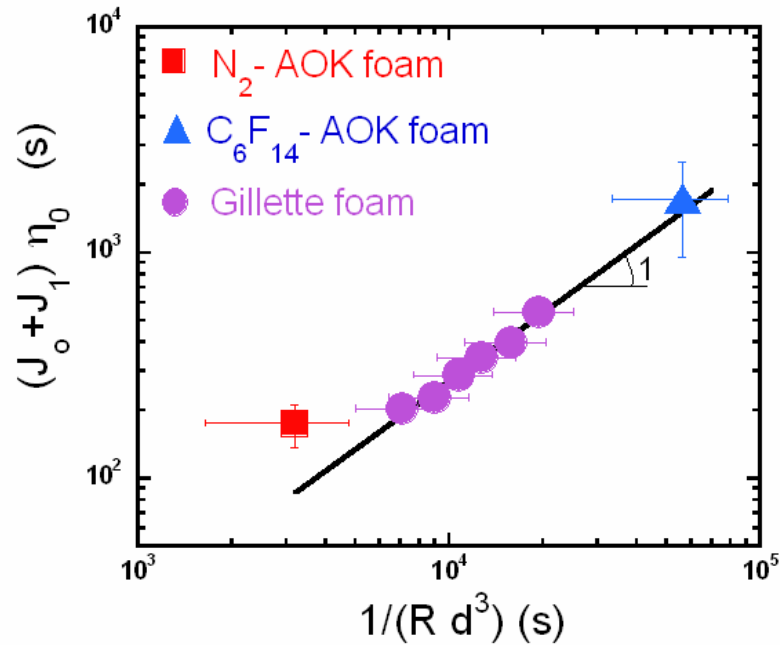


Figure 5.1-2 Cette figure compare un temps caractéristique de la réponse rhéologique lente de 3 types de mousses  $(J_0+J_1) \eta_0$  au temps moyen entre réarrangements de bulles à un endroit donné dans la mousse.  $d$  est le diamètre moyen d'une bulle. (Cohen-Addad et al 2004). Les résultats représentés sur cette figure correspondent aux mesures rhéologiques illustrées sur Figure 5.1-1.

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés sur Figure 5.1-1 et Figure 5.1-2 est décrit par la loi phénoménologique suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{RV\sigma}{G} \quad (5.1)$$

$G$  est le module de cisaillement  $\sigma$  la contrainte appliquée et  $V$  le volume effectif d'un réarrangement. Pour expliquer cette relation, un argument mésoscopique qui utilise la mécanique des milieux continus a été proposé (Cohen-Addad et al 2004): dans les zones où des réarrangements induits par le mûrissement ont lieu, l'empilement des bulles perd de manière transitoire sa rigidité pour redevenir élastique après que la structure a atteint un

nouvel équilibre. Pendant le réarrangement, on peut comparer la mousse à une matrice viscoélastique qui contient une inclusion très molle. Ce ramollissement local conduit à un pas de déformation macroscopique. Lorsque la nouvelle structure d'équilibre s'établit suite au réarrangement, ce pas de déformation devient irréversible et on peut l'assimiler à une déformation plastique. Dans ce cadre, le fluage se décrit comme une succession de pas individuels dont chacun résulte d'un réarrangement. Un calcul d'homogénéisation basé sur cette idée et sur la mécanique des milieux continus conduit à l'expression (5.1) (Höhler et al 2004).

Les données expérimentales et l'interprétation que nous venons de rappeler soulèvent les questions suivantes : la mécanique des milieux continus est adaptée à une description macroscopique, mais son application à l'échelle des zones qui se réarrangent dont le rayon est de l'ordre de quelques bulles n'est pas triviale. Comment faire le lien avec la microstructure d'une manière plus quantitative, explicite et rigoureuse ? De plus, les pas de déformation censés accompagner les réarrangements individuels n'ont jamais été observés expérimentalement. En effet, leur détection dans un échantillon de mousse 3D réel exigerait une résolution supérieure à celle des rhéomètres les plus performants. Une telle observation est pourtant indispensable, car le mûrissement est un processus continu, et il faut évaluer si l'évolution de la structure entre réarrangements successifs contribue elle aussi au fluage macroscopique observé. Pour répondre à ces questions, nous avons réalisé des simulations numériques en 2D qui sont présentées dans le paragraphe 5.1.2 constitué d'une publication. Dans le paragraphe 5.2.2 nous ajoutons quelques compléments à cette étude.

### **5.1.2 Relaxations viscoélastiques lentes et vieillissement dans les mousses aqueuses : une étude par simulation numérique**

## Slow viscoelastic relaxation and aging in aqueous foam

S. VINCENT-BONNIEU, R. HÖHLER and S. COHEN-ADDAD

*Université de Marne-la-Vallée, Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés  
et des Interfaces, UMR 8108 du CNRS - 5 Boulevard Descartes  
77454 Marne-la-Vallée cedex 2, France*

received 5 December 2005; accepted 1 March 2006

published online 29 March 2006

PACS. 83.60.Bc – Linear viscoelasticity.

PACS. 83.80.Iz – Emulsions and foams.

PACS. 62.20.Hg – Creep.

**Abstract.** – Like emulsions, pastes and many other forms of soft condensed matter, aqueous foams present slow mechanical relaxations when subjected to a stress too small to induce any plastic flow. To identify the physical origin of this viscoelastic behaviour, we have simulated how dry disordered coarsening 2D foams respond to a small applied stress. We show that the mechanism of long time relaxation is driven by coarsening-induced rearrangements of small bubble clusters. These findings are in full agreement with a scaling law previously derived from experimental creep data for 3D foams. Moreover, we find that the temporal statistics of coarsening-induced bubble rearrangements are described by a Poisson process.

A large variety of disordered materials present slow mechanical relaxations when subjected to stresses much too small to induce plastic flow. Glasses undergo slow viscoelastic relaxations with a large spectrum of characteristic times, and their rheology depends on strain history as well as aging. Slow relaxations have also been found in many forms of disordered soft condensed matter such as pastes, emulsions and foams [1, 2]. If the constituent particles are small enough for thermal fluctuations to be significant, such materials may be described as “soft glassy materials” [3], in close analogy with conventional glasses. Since in aqueous foams, the constituent particles (the bubbles) are too large for thermal dynamics to be relevant, another source of intrinsic dynamics must be identified. Foams evolve in time due to coarsening, bubble coalescence and drainage of the liquid content [4]. The last two of these mechanisms can be minimized over an extended experimental time scale and will not be considered in this paper. Coarsening results from diffusive gas exchange between neighbouring bubbles, driven by the Laplace pressure which is on the average higher in smaller bubbles than in larger ones. As some bubbles shrink and others grow, their packing can become locally unstable. This leads to intermittent structural rearrangements where small clusters of bubbles switch neighbours so that the topology of the packing changes. The rate of these events which constitute an intrinsic source of dynamics slows down with increasing foam age [5, 6]. As another consequence of coarsening, a scaling state is reached in the limit of large foam ages where the temporal evolution of the structure is statistically self-similar and the bubble radius increases with foam age following a universal power law [5, 7].

Pioneering numerical simulations of dry coarsening foams subjected to step strains [4] as well as rheological experiments with 3D foams [8, 9] have shown that there is a strong coupling between the coarsening process and the slow viscoelastic relaxation dynamics of foams. Quantitative insight was obtained in creep experiments with 3D foams where a shear

stress step  $\sigma$ , well below the yield stress, was applied and the strain  $\gamma(t)$  measured as a function of time  $t$ . After a brief transient where the response is predominantly elastic, the foam flows like a very viscous Newtonian fluid [9, 10]. The rate  $R$  of coarsening-induced bubble rearrangements per unit time and sample volume was determined *in situ* by multiple light scattering. Experiments with samples whose coarsening rate varied by more than an order of magnitude yielded the following relation between  $R$ , the shear rate  $\dot{\gamma}$ , the instantaneous elastic shear modulus  $G$  and a characteristic volume  $V$  that scales with foam age as the average bubble volume [9]:

$$\dot{\gamma} = \frac{RV\sigma}{G}. \quad (1)$$

To explain this finding, a simple physical picture has been proposed [9]: Small bubble clusters temporarily lose their rigidity as they undergo coarsening-induced rearrangements and immediately become rigid again afterwards. During the rearrangement, the average sample elasticity is therefore weakened, as if a liquid-like inclusion were introduced in a homogeneous elastic matrix. As a consequence, the macroscopic strain increases by a small step. This elastic strain increment is transformed into irreversible creep strain when the rearrangement is completed. The macroscopic creep is interpreted as the accumulation of these strain steps. Equation (1) was derived from such a scenario by a straightforward calculation based on continuum mechanics. However, important questions remain open: Continuum mechanics is adequate for describing behaviour on a macroscopic scale, but using this framework to describe the deformation of rearranging regions which are just a few bubble diameters across is non-trivial. Moreover, individual strain steps associated with rearrangements that should exist according to the conjecture have never been observed experimentally. In a typical 3D sample used in rheological measurements, this would require measuring stress evolutions too small to be resolved by existing rheometers. Moreover, coarsening not only leads to intermittent rearrangements, but there is also a continuous evolution of the structure which might be modified by an applied stress and contribute to the observed creep. The aim of the simulations reported in the present paper is to clarify these issues and to identify the physical origin of quasistatic steady creep in foams on the bubble scale.

Simulating the quasistatic creep rheology of coarsening 3D foams of finite liquid content with enough bubbles to exclude finite-size effects and to suppress fluctuations related to the disorder of the samples would require unrealistically large amounts of computer time. We have therefore chosen to model the behaviour of 2D foams of vanishing liquid content. To create a foam structure, 400 points are randomly dispersed in a unit cell with periodic boundary conditions. The cell is then divided into bubbles by means of the Voronoi construction. The lines separating bubbles are called edges. According to Plateau's rules, the vertices where edges meet must have a coordination of 3 to be stable [4]. Using the Surface Evolver software [11], we relax the structure to minimize the total edge length while conserving the bubble areas and shear it to obtain an equilibrated structure free of deviatoric stress. We use a particularly efficient variant of the Surface Evolver software using finite elements that are circular arcs. If upon the calculation an edge length goes to zero, an unstable vertex of coordination larger than 3 is created, leading to a rearrangement of the structure called a T1 event where bubbles switch neighbours. Finally, an equilibrium foam structure is obtained whose standard deviation of the bubble coordination number distribution is 1.26. To simulate the coarsening of these foams, we use a standard feature of the Surface Evolver allowing diffusive gas transfer between neighbouring bubbles to be implemented. The rate of bubble area evolution due to gas transfer through a given edge is equal to the product of pressure difference, edge length and edge permeability constant. At the same time, the program continually seeks a structure of minimal interfacial energy. We chose a permeability of  $10^{-3} \text{ m Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , sufficiently small to



achieve continuously good numerical convergence towards a structure of minimal interfacial energy with respect to the instantaneous bubble areas. The average 2D interfacial stress in the foam is evaluated using the well-known expression [12]:

$$\sigma_{ij} = \frac{T}{NA} \int (\delta_{ij} - n_i n_j) dl; \quad (2)$$

$T$  is the line tension (the 2D analog of surface tension),  $N$  the number of bubbles in the sample,  $A$  the average bubble area and the integration is carried out over all the bubble edges in the sample.  $n$  is a unit vector normal to the edge. To apply a controlled stress to the sample as required for a numerical creep experiment, we use a feedback loop: We apply a shear strain that is adjusted whenever the calculated stress deviates from the target value. To shear the sample while maintaining periodic boundary conditions, we apply an affine shear strain to the two basis vectors of the unit cell and an affine displacement to each vertex. The foam structure is then relaxed to find the new configuration of minimal energy.

Using these features, we have performed creep experiments for 10 independently created samples. For each value of the applied stress the simulation required typically one week of CPU time on a PC cluster with 10 processors working in parallel. We first apply a fixed constant stress, equilibrate the structure and then start the coarsening. After 100s, the coarsening is stopped, the stress reset to zero and the structure again equilibrated. All along this numerical experiment, the average strain in the sample is recorded. Every 0.1s of simulation time, the structure is checked for configurations requiring T2 processes, defined as the vanishing of bubbles whose size has shrunk to zero, or T1 processes. In both cases, the gas transfer is interrupted and started again only when the structure is equilibrated. In our simulations, most T1 events involve 4 neighbouring bubbles, but we also observe a small number of larger events. The number of bubbles in the sample decreases typically by 14% over the experimental time scale, corresponding to a 7% increase of the average bubble radius. Moreover, to characterize the domain of elastic response of our samples, we have quasistatically increased the applied stress until an equilibrium structure could no longer be established. We identify this maximum stress with the yield stress, denoted  $\sigma_y$ . Since it is expected to scale as line tension  $T$  divided by an average bubble radius  $\langle r \rangle$  [2], we express our result in the dimensionless form  $\sigma_y = 0.31T/\langle r \rangle$ .  $r$  is averaged over the entire sample as well as over the duration of the creep experiment. Note that even stresses well below  $\sigma_y$  may trigger isolated bubble rearrangements, leading to small amounts of plastic strain.

Figure 1b shows a typical simulated viscoelastic strain of a single foam structure as a function of time, in response to the applied stress shown in fig. 1a. Note that the applied stress remains far below the yield stress. The initial stress step induces an instantaneous deformation, followed by a fluctuating progressive strain increase with time. As the applied stress is finally released, the strain sharply drops by an amount similar to the initial rise, but there is a large residual strain, indicating the presence of irreversible creep flow, in qualitative agreement with the experimental results for 3D foams [9]. A small part of this residual can be explained by plastic flow due to rearrangements triggered as the stress is initially applied at the time 0s. To show this, we have used the following scheme: The stress is applied to the initial structure which is then equilibrated without any coarsening. Finally, the stress is released and the foam again equilibrated. The plastic residual obtained in this case, indicated by the grey horizontal line in fig. 1b, is indeed much smaller than the one obtained after the creep flow. Note that at  $t = 0$ s, the elastic deformation can be calculated by subtracting the plastic residual from the instantaneous deformation. Moreover, during the creep experiment, part of the strain increase is due to coarsening-induced softening. By averaging over 10 foam structures, we obtain a relative increase of 0.6% of the elastic deformation between times

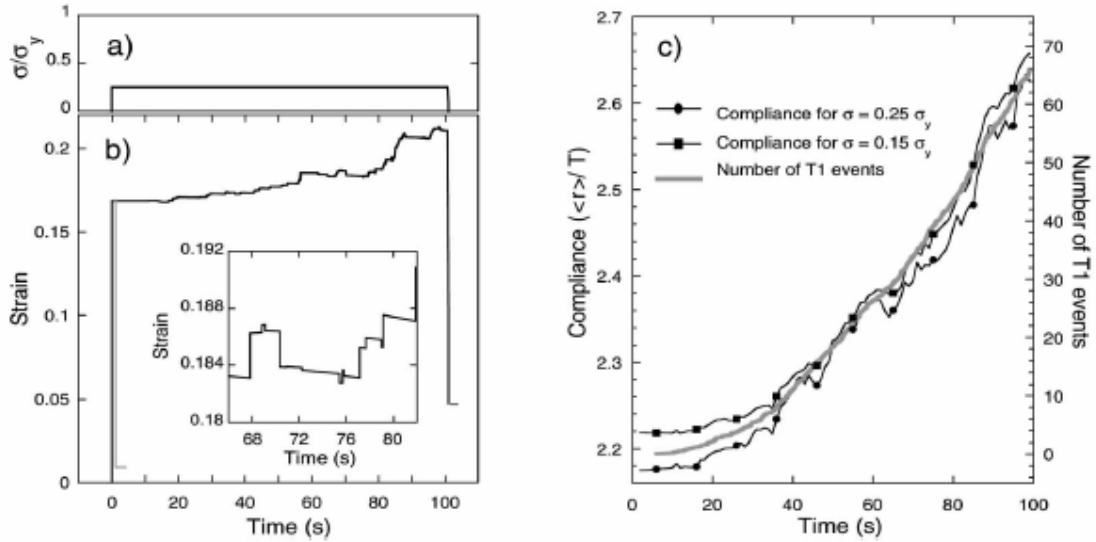


Fig. 1 – a) Applied stress  $\sigma$  normalized by the yield stress  $\sigma_y$ . b) Typical strain response of a single coarsening sample. The grey line at the time 0s indicates the residual plastic strain obtained if stress is applied as illustrated in a), but released immediately. The inset of the figure is a detailed view of the strain evolution. c) Temporal evolution of the compliance, normalized by  $\langle r \rangle / T$  and averaged over 10 samples. The grey line represents the total number of T1 events detected since the stress has been applied and coarsening has started. These latter data are the same for the two applied stresses.

$t = 0$  s and  $t = 100$  s, which is much smaller than the irreversible creep. In contrast to the 3D experimental results, the simulated creep does not increase linearly with time. This is so because contrary to the studied 3D foams, the simulated foams are initially far from a scaling state, and it takes about 40s of coarsening for T1 events to set in. This is shown in fig. 1c which also indicates that the increase of the T1 rearrangement rate is proportional to the increase of the creep rate, in full agreement with the empirical law, eq. (1), derived from the 3D experiments. This result is particularly significant because it shows that the prediction of eq. (1) does not only hold under steady-state conditions or in the scaling state. To study the linearity of the creep response with applied stress, we plot in fig. 1c the time evolution of the compliance, defined as the strain divided by the applied stress. The data are averaged of 10 samples to reduce fluctuations. There is good agreement among the compliances obtained for different values of the applied stress, indicating that the response is indeed linear, as predicted by eq. (1). Nonlinear behaviour and an enhanced rearrangement rate progressively set in at stresses above  $0.5 \sigma_y$ , a regime that we will not consider in this paper.

The results discussed up to now show that our simulations reproduce and extend the range of validity of the scaling law, eq. (1), governing the creep flow of real 3D foams. To get deeper insight, we analyze how creep flow arises on the bubble scale. The inset of fig. 1b is an expanded view of a typical temporal strain evolution in one of the 10 foam samples during the creep flow. We can distinguish two kinds of evolution with time: Abrupt steps, alternating with roughly linear continuous variations between successive steps. Extensive simulations have shown that the *strain steps systematically coincide with coarsening-induced T1 events*. T2 events were found not to have any direct influence on macroscopic strain. We consider the continuous and the abrupt strain variations during the creep flow as two distinct random variables and calculate their respective average and standard deviation as a function of the applied stress.

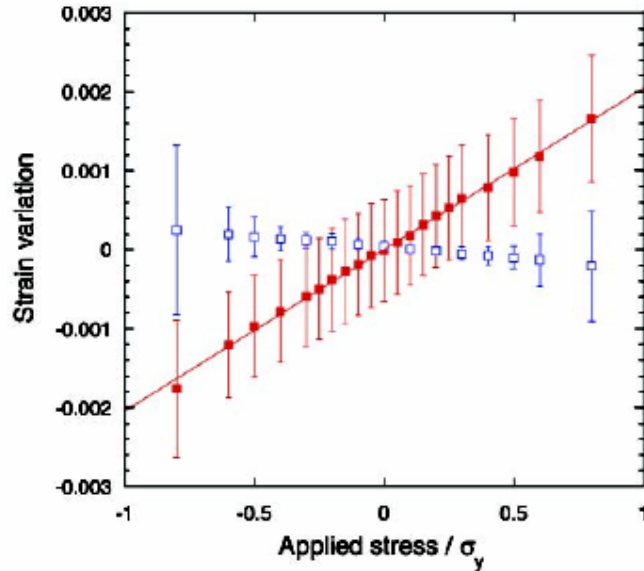


Fig. 2 – Variation of strain accompanying a T1 event (full symbols) or between two successive T1 events (empty symbols) plotted as a function of the applied stress. The error bars show the standard deviations. The statistical error of the respective mean values is of the order of the symbol size. The straight line is a linear fit to the data for stresses ranging from  $-0.5 \sigma_y$  to  $0.5 \sigma_y$ .

Despite the strong fluctuations, the large number of analyzed variations allows the respective average values to be determined very accurately. Assuming Gaussian statistics, the expected error of the mean values corresponds to the symbol sizes used in the plot. Figure 2 clearly confirms a previous conjecture [9] according to which the average step size should scale linearly with applied stress. To check whether this result applies in a robust way to foams approaching the scaling regime, we created 10 samples with 500 bubbles, coarsened them until 400 were left and then performed a creep experiment. In the linear regime, these data were found to be in good agreement with those shown in fig. 2. Moreover, the average creep due to the strain steps upon T1 events dominates by an order of magnitude over the creep due to the continuous strain evolution between successive T1's which will be presented in detail elsewhere [13].

To gain insight about the plastic strain variation between successive T1's, we have studied 2D dry foams containing mainly hexagonal bubbles in which 4, 5 or 7 sided bubbles are introduced as “defects”. These samples are constructed so that no T1 or T2 rearrangements occur even if coarsening strongly changes the bubble sizes in the vicinity of the defects. After a creep experiment of the type defined in fig. 1a, these foams do present some residual strain but, contrary to the experiments discussed above, it is independent of the stress applied during the coarsening. This result may be related to Von Neumann's law according to which the growth of each bubble in a dry 2D foam is exclusively determined by its number of neighbours and the edge permeability [4, 14]. Therefore, as a consequence of the constant topology, the time evolution of each bubble area in the sample is independent of the applied stress. The independence of the residual strain from applied stress suggests that bubble area and bubble topology uniquely fix the stress free reference state obtained when the stress is finally released, recalling a proposed uniqueness conjecture for dry 2D foams [15]. Recently, 2D bubble clusters have been constructed where several distinct states of equilibrium exist for a given bubble area and topology distribution [15, 16], but if such states exist in 2D bulk foam, they do not appear

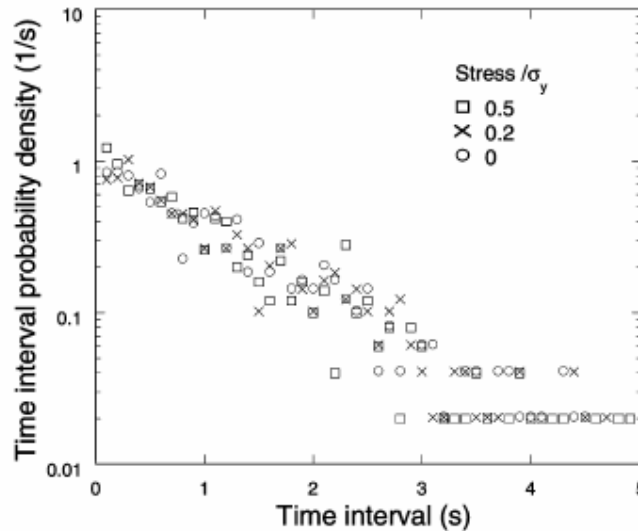


Fig. 3 – Probability distribution of time intervals between successive T1 events in the foam sample for different constant applied stresses in a range going up to half the yield stress. The bin size used to calculate these distributions is 0.1 s.

to be relevant in our creep experiments. Let us note that in our simulations over periods of time sufficiently long for T1 events to occur, the structure and topology changes resulting from these events were in some cases found to depend on the applied stress. We expect this feature to be crucial for explaining the stress dependence of the continuous creep flow between successive rearrangements.

We now discuss the dominant creep mechanism, due to the strain steps upon T1 events. Their average size varies linearly with the applied stress, in agreement with the continuum mechanics model cited above. Moreover, according to eq. (1), the size of individual strain steps multiplied by  $G/\sigma$  represents the effective fraction of the sample that is predicted in this framework to lose its rigidity upon a rearrangement. The data shown in fig. 2 yield a fraction of 0.003, corresponding for our samples to an effective rearrangement size of the order of 1 bubble. Most T1 events in our 2D simulation involve 4 neighbouring bubbles, which is significantly larger than this value. Rearranging bubbles are therefore much less efficient in relaxing strain than predicted by a simple continuum mechanics picture. Future more refined models will have to take into account explicitly the structure of foams on the bubble scale. Let us finally note that the effective volume fraction of a rearrangement determined from 3D experiments with wet foams is an order of magnitude larger than the value obtained here for dry 2D foam. This may be so because rearrangements in 3D tend to involve intrinsically more bubbles than in 2D and also because the size of rearrangements is an increasing function of foam liquid fraction [4].

We have also studied the distribution of time intervals between successive T1's during the creep simulations, as a function of applied stress. These data, shown in fig. 3, are based on events at simulation times  $> 40$  s, where the rearrangement rate is roughly steady (cf. fig. 1c). Results for time intervals above 5 s are not displayed since they are very noisy. For all stresses  $\leq 0.5 \sigma_y$ , the time interval distributions decrease exponentially with interval duration. This result, expected for a Poisson process, suggests that successive events are statistically independent in this regime. Therefore, the slope of the exponential decrease, represented in the semi-logarithmic graph, is the inverse of the average time between rearrangements

which does not depend on the applied stress. Manifestly, coarsening dynamics and linear viscoelastic creep are governed by this single characteristic time scale. Moreover, we conclude that coarsening dynamics are robust with respect to changes of elastic stress. Studying the transition from creep to plastic flow for stresses approaching  $\sigma_y$  is an interesting perspective for further work, but such simulations under imposed stress are delicate and should take into account dynamic effects, beyond the scope of the Surface Evolver software. For stresses above  $\sigma_y$ , we expect that another time scale, related to the flow rate, must come into play [17].

The Surface Evolver simulations presented in this paper show that slow linear viscoelastic dynamics in 2D dry coarsening foams fundamentally differ from those in other disordered materials such as soft glasses. A single characteristic time scale, given by the average time interval between coarsening-induced bubble rearrangements, governs the linear viscoelastic long time response. It is mainly due to intermittent T1 rearrangements of small bubble clusters. They lead to abrupt macroscopic strain steps that are biased by the applied stress. Moreover, the simulations are fully consistent with the scaling law governing creep flow that had previously been observed in 3D experiments. The work presented here provides new insight about the origin of slow relaxations in foam. This will be useful for developing more generic models of the interplay between macroscopic rheology and local structural rearrangements in similar forms of soft condensed matter.

\* \* \*

We thank A. KRAYNIK, D. WEAIRE, K. BRAKKE, S. COX and the participants of the Foam Rheology in Two Dimensions Workshop held in Aberystwyth in 2005 for stimulating discussions.

## REFERENCES

- [1] LARSON R. G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, New York, Oxford) 1999; CIPELETTI L. and RAMOS L., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7** (2002) 228.
- [2] HÖHLER R. and COHEN-ADDAD S., *J. Phys. Condens. Matter*, **17** (2005) R1041.
- [3] SOLLICH P., LEQUEUX F., HÉBRAUD P. and CATES M. E., *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 2020; CATES M. E. and SOLLICH P., *J. Rheol.*, **48** (2004) 193.
- [4] WEAIRE D. and HUTZLER S., *The Physics of Foams* (Oxford University Press, Oxford) 1999.
- [5] DURIAN D. J., WEITZ D. A. and PINE D. J., *Science*, **252** (1991) 686.
- [6] COHEN-ADDAD S. and HÖHLER R., *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 4700.
- [7] DURIAN D. J., WEITZ D. A. and PINE D. J., *Phys. Rev. A*, **44** (1991) R7902; HOBALLAH H., HÖHLER R. and COHEN-ADDAD S., *J Phys. II*, **7** (1997) 1215.
- [8] COHEN-ADDAD S., HOBALLAH H. and HÖHLER R., *Phys. Rev. E*, **57** (1998) 6897; GOPAL A. D. and DURIAN D. J., *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 188303.
- [9] COHEN-ADDAD S., HÖHLER R. and KHIDAS Y., *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 028302.
- [10] MARZE S. P. L., SAINT-JALMES A. and LANGEVIN D., *Colloids Surf. A*, **263** (2005) 121.
- [11] BRAKKE K., *Exp. Math.*, **1** (1992) 141.
- [12] BACHELOR G. K., *J. Fluid Mech.*, **41** (1970) 545.
- [13] VINCENT-BONNIEU S., HÖHLER R. and COHEN-ADDAD S., in preparation.
- [14] The importance of Von Neumann's law in this context was pointed out to us by WEAIRE D.
- [15] GRANER F., JIANG Y., JANIAUD E. and FLAMENT C., *Phys. Rev. E*, **63** (2001) 011402.
- [16] WEAIRE D., COX S. J. and GRANER F., *Eur. Phys. J. E*, **7** (2002) 123.
- [17] GOPAL A. D. and DURIAN D. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **213** (1999) 169.

### 5.1.3 Compléments à l'étude par simulation numérique des relaxations viscoélastiques lentes et du vieillissement dans les mousses aqueuses

Les simulations présentées dans le paragraphe 5.1.2 montrent comment mûrissement et fluage des mousses sont liés. Dans cette étude, nous avons suivi l'évolution sur une durée limitée, telle que 15% des bulles disparaissent par des processus T2. Sous ces conditions, le fluage n'atteint pas le régime stationnaire bien caractérisé, comme il a été observé dans les expériences de fluage 3D(Cohen-Addad et al 2004). Dans nos simulations, prolonger au-delà le mûrissement n'est pas trivial. En effet, lorsque le nombre de bulles dans la cellule élémentaire est faible, le comportement rhéologique devient très fluctuant, et les bulles peuvent interagir avec elles mêmes via les conditions aux limites périodiques ce qui peut être source d'artefacts. Nous avons donc créé des échantillons contenant initialement 500 bulles que nous avons laissés mûrir jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que 400 et nous avons réalisé les mêmes expériences de fluage que celles décrites dans le paragraphe 5.1.2.

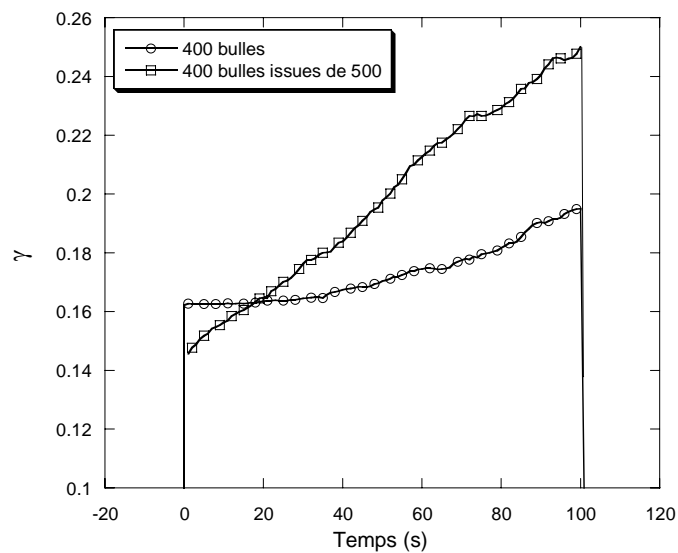


Figure 5.1-3 Déformation macroscopique moyenne de 10 structures en fonction du temps, pendant un fluage sous une contrainte imposée de  $0.25 \sigma_y$ . La courbe décorée de carrés représente le résultat obtenu pour 10 structures de 400 bulles, issues de structures à 500 bulles. La courbe décorée de cercles est obtenue pour les structures de 400 bulles directement issues d'une structure Voronoi relaxée discutée précédemment dans le paragraphe 5.1.2.

Ces simulations montrent que les structures ayant mûri de 500 à 400 bulles fluent par la suite à un taux qui est en bonne approximation stationnaire. Sur la

Figure 5.1-3, nous comparons le fluage de ces mousses à celui d'une mousse du type Voronoi relaxé pour une même contrainte de cisaillement. Selon Eq. (5.1) et l'analyse présentée au paragraphe 5.1.2, l'écart important entre les deux taux de fluage observés s'explique par le taux de réarrangements qui met un certain temps pour atteindre sa valeur stationnaire dans un échantillon du type Voronoi relaxé. En effet, lorsqu'on trace la déformation en fonction du nombre total de T1 qui se sont produits depuis le début de la simulation, la pente est quasiment la même pour les 2 types de structures (cf. Figure 5.1-4), en accord avec notre prédiction. Notons que la déformation initiale est plus petite pour les structures issues de 500 bulles. Ceci montre que le module élastique d'une mousse ne dépend pas seulement du rayon moyen des bulles (comme le suggère le modèle de Princen), qui est égal pour les deux mousses comparées sur la figure. Nous discuterons ce phénomène en détail dans le paragraphe 5.1.1. La variation totale de déformation pendant les 100 secondes que dure le fluage est plus importante pour les structures issues de 500 bulles car le nombre de T1 (140 T1) est lui aussi plus important que pour les structures initialement du type Voronoi relaxé (60 T1).

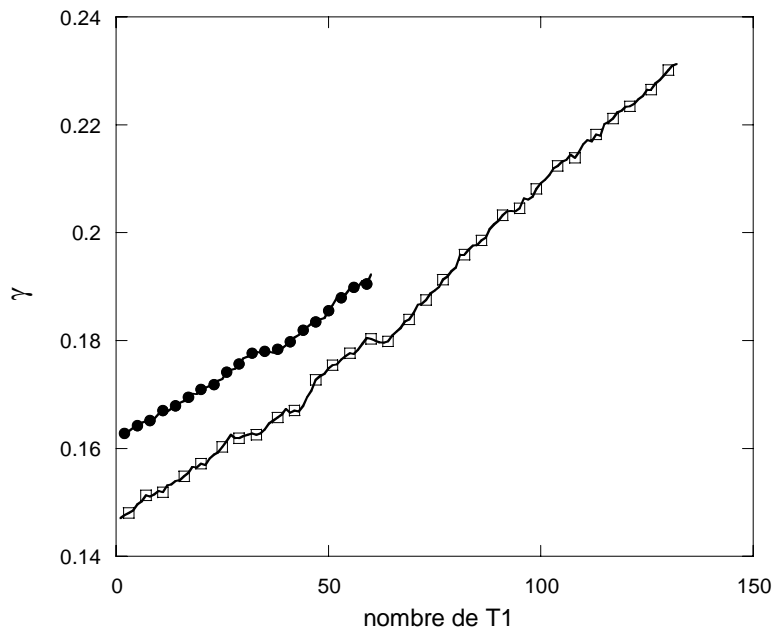


Figure 5.1-4 Déformation moyenne de 10 structures en fonction du nombre de T1, pendant un fluage à contrainte imposée égale à  $0.25 \sigma_y$ . La courbe décorée de carrés vides représente le comportement de structures de 400 bulles issues de structures à 500 bulles, celle décorée de disques celui de structures de 400 bulles du type Voronoi relaxée.

Les échantillons de 400 bulles mûris au préalable nous permettent par ailleurs d'étudier la distribution des intervalles de temps entre réarrangements successifs dans un régime où le taux des T1 est stationnaire. Ces données sont comparées sur la Figure 5.1-5 à celles obtenues à partir de structures Voronoi relaxées de 400 bulles, pour les T1 observés pendant le fluage. On constate que dans les deux cas, la distribution présente l'allure d'une exponentielle décroissante, caractéristique d'un processus statistique de Poisson. Notons que dans le cas stationnaire obtenu par un mûrissement préalable, le taux des T1, donné par la pente du graphe semi-logarithmique Figure 5.1-5, est légèrement supérieur à celui obtenu à partir des données non-stationnaires. Ces résultats complètent la discussion de la Figure 3 du paragraphe 5.1.2, et ils montrent que nos conclusions présentées dans ce contexte sont robustes : Les réarrangements induits par le mûrissement ne sont pas corrélés dans le temps. Ceci est vrai même en présence d'une contrainte, tant qu'elle est largement inférieure à  $\sigma_y$ .

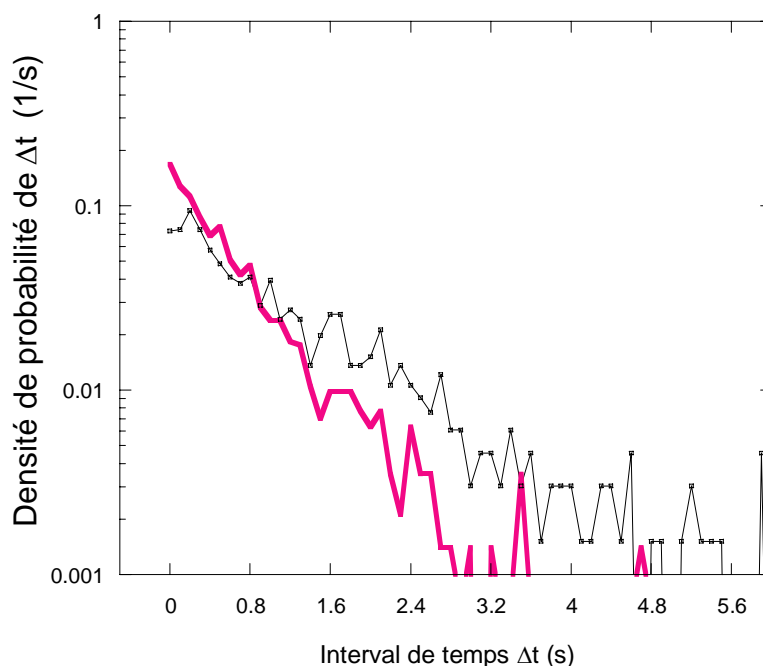


Figure 5.1-5 Distribution des intervalles de temps entre T1 successifs,  $\Delta t$ , en présence d'une contrainte imposée égale à  $0.25 \sigma_y$ . Ligne décorée par des points : données obtenues pour 10 échantillons du type Voronoi relaxé initialement constitué de 400 bulles. Ligne non-décorée : échantillon de 400 bulles issues de 500 bulles.

Pour étudier si nos simulations présentent des artefacts liés à la taille finie des échantillons, nous comparons sur la Figure 5.1-6 les sauts de déformation qui accompagnent les T1 dans des échantillons dont les cellules élémentaires sont de même taille, mais dont le nombre initial de bulles vaut soit 400, soit 50. Nous montrons également les données obtenues



pour des mousses initialement constituées de 500 et de 100 bulles, mais qui ont subi un mûrissement tel qu'au début de la simulation de fluage, le nombre de bulles soit respectivement égal à 400 et 50. Selon Eq.(5.1), les sauts de déformation par T1, notés  $\delta\gamma$ , de toutes ces données devraient se superposer sur une courbe maîtresse en fonction de la contrainte imposée si on les multiplie par  $G/V$ , le rapport du module de cisaillement et de l'aire caractéristique d'un T1, défini dans le paragraphe 5.1.2. D'après la loi de Princen, le module de cisaillement  $G$  de  $N$  bulles 2D contenues dans une aire fixe varie comme  $\sqrt{N}$ . Par ailleurs, on s'attend d'après l'argument d'homogénéisation présenté dans (Cohen-Addad et al 2004) à ce que  $V$  varie comme l'aire moyenne d'une bulle, et donc  $V \propto 1/N$ . Par conséquent, on s'attend à :  $G/V \propto N^{3/2}$ . Pour construire une courbe maîtresse, nous avons tracé sur la Figure 5.1-6 le produit  $\langle\delta\gamma\rangle \langle N\rangle^{3/2}$  pour toutes nos structures en fonction de la contrainte appliquée. Les écarts entre les données des différentes structures restent dans la limite des barres d'erreur, ce qui permet d'exclure des effets de taille finie importants dans la gamme de  $N$  étudiée. L'accord entre les données de même  $N$  avec et sans mûrissement préalable est excellent.

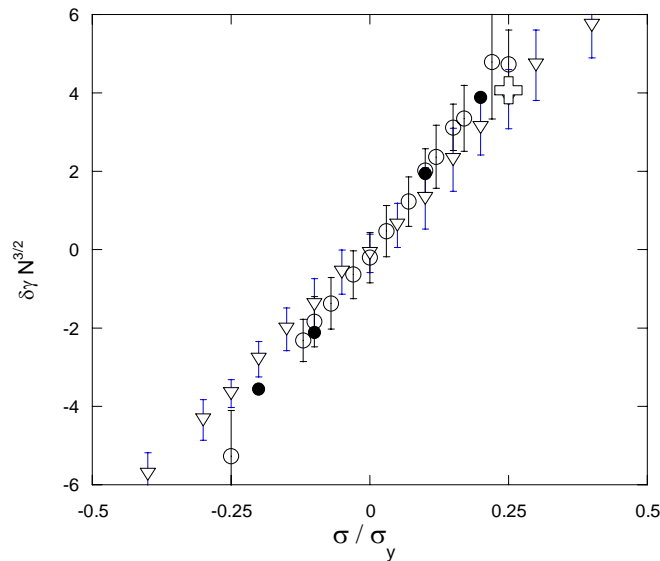


Figure 5.1-6 Amplitude moyenne des sauts de déformation observés lors du fluage sous une contrainte  $\sigma$  inférieure à  $0.5 \sigma_y$ . Les données sont normées par le facteur d'échelle  $N^{3/2}$ . Types de structures : 50 bulles Voronoi relaxé (disques pleins), 50 bulles issues par mûrissement de structures de 100 bulles du type Voronoi relaxé (cercles), 400 bulles Voronoi relaxé (triangles), 400 bulles issues par mûrissement de 500 bulles (croix). Les barres d'erreur indiquent l'écart-type des données. Tous les échantillons étaient contenus dans une cellule élémentaire de même aire.

La Figure 5.1-7 représente l'évolution du nombre de T1 en fonction de la durée de fluage. Ces données permettent de cerner le domaine strictement viscoélastique où la contrainte imposée n'induit aucun T1 en outre de ceux dus au mûrissement : ce domaine s'étend jusqu'à une contrainte qui vaut environ la moitié de la contrainte seuil.

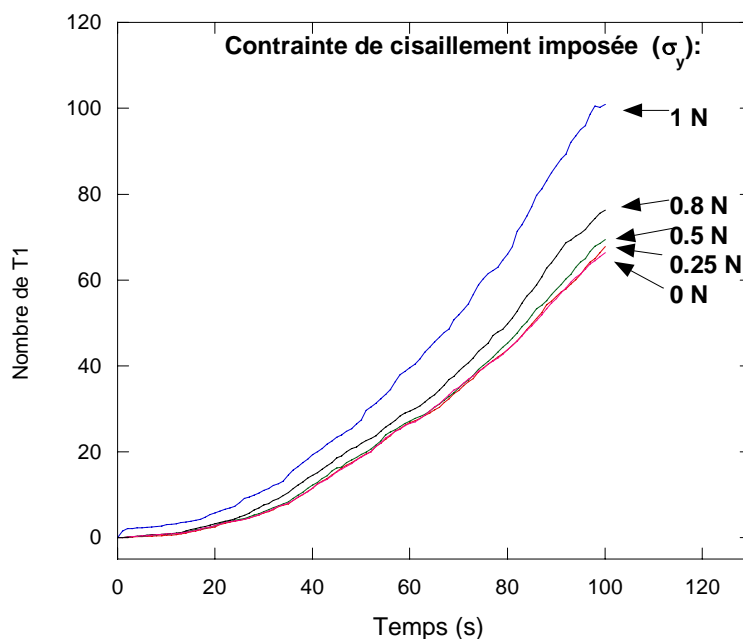


Figure 5.1-7 Nombre total de T1 observés au cours d'une expérience de fluage pour 4 contraintes imposées. Ces contraintes sont normées par  $\sigma_y$ . Les échantillons sont initialement constitués de 400 bulles.

Les simulations présentées dans le paragraphe 5.1.2 ont mis en évidence que le fluage est dominé par les sauts de déformation liés aux T1. Elles ont aussi montré qu'une déformation irréversible beaucoup plus faible se produit continûment, entre les instants où les T1 se produisent. Pour étudier ce phénomène dans un contexte plus simple, nous avons créé des échantillons ordonnés constitués de bulles hexagonales dans lesquels nous avons introduit des défauts. La Figure 5.1-8 montre une telle mousse contenant deux bulles pentagonales et 2 bulles heptagonales, orientées de différentes manières. Les structures ont été soumises à une contrainte de cisaillement  $\sigma$  dans la direction indiquée sur la Figure 5.1-8, et nous avons simulé leur évolution au cours d'un mûrissement de 500 s. Cette durée est suffisamment courte pour que la topologie de l'échantillon n'évolue pas. Ensuite, nous avons relâché la contrainte, équilibré la structure et noté la déformation finale de cisaillement par rapport à

l'état initial. Les déformations finales en fonction de l'angle du défaut et de la contrainte appliquée sont présentées dans le Tableau 5.1-1.

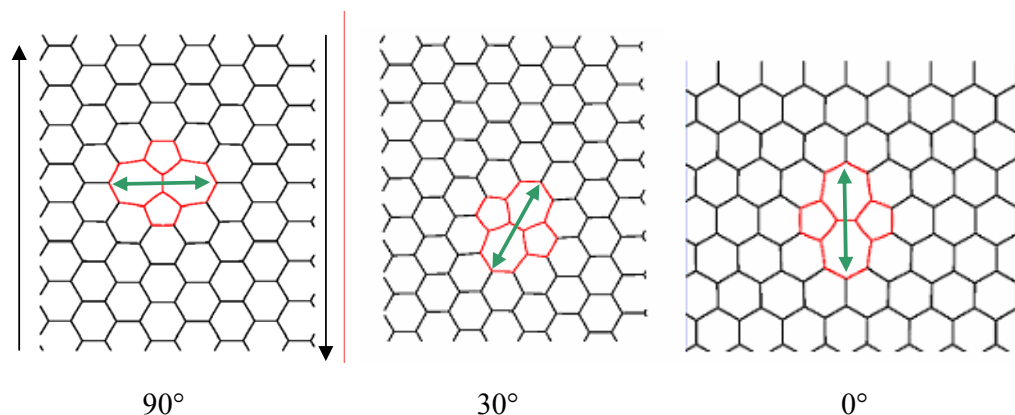


Figure 5.1-8 Trois cellules élémentaires de mousses hexagonales avec conditions aux limites périodiques, contenant un « défaut » constitué de 2 bulles pentagonales et 2 bulles heptagonales. Les 3 structures représentées se distinguent par l'orientation du plan de symétrie du défaut, indiqué par les doubles flèches. L'angle du défaut, indiqué sous chaque cellule, est mesuré entre ce plan et la direction du cisaillement qui est verticale. Les flèches opposées des deux côtés de la première structure montrent schématiquement ce cisaillement.

Angle du défaut (degrés)	$\sigma$ (N/m)	Déformation finale
0	0,2	0,000001
30	0,2	0,002565
90	0,2	0,000006
30	-0,2	0,002555
30	0	0,002547

Tableau 5.1-1 Déformation finale à l'issue d'une simulation de fluage obtenue pour les structures illustrées sur la Figure 5.1-8 et les paramètres angle du défaut et contrainte appliquée  $\sigma$ .

On constate qu'il y a une déformation finale petite mais significative, vu la précision numérique de calcul. De manière remarquable, elle ne dépend pas de la contrainte appliquée, mais seulement de l'orientation du défaut par rapport au cisaillement. Pour vérifier si ce résultat est spécifique au type de défaut choisi, nous avons réalisé une simulation similaire pour une mousse hexagonale dans laquelle nous avons introduit un défaut constitué de 2 bulles pentagonales, 2 bulles heptagonales et une bulle de valence quatre (cf. Figure 5.1-9). Les résultats, présentés dans le Tableau 5.1-2, ont la même allure qualitative que ceux du Tableau 5.1-1.

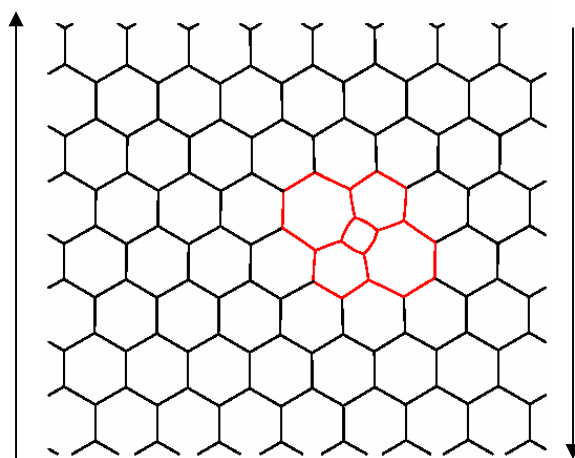


Figure 5.1-9 Cellule élémentaire avec conditions périodiques, contenant 64 bulles dont 59 bulles hexagonales. Lors de la simulation décrite dans le texte, la mousse est cisailée dans la direction indiquée par les flèches.

$\sigma$ (N/m)	Déformation finale
0,2	-0,001177
-0,2	-0,001182
0	-0,001188

Tableau 5.1-2 Déformation finale à l'issue d'une simulation de fluage obtenu pour la structure illustrée sur la Figure 5.1-9 et pour différentes valeurs de la contrainte appliquée  $\sigma$ .

Les simulations réalisées avec des mousses ordonnées contenant des défauts montrent donc de façon systématique que la déformation finale est insensible à la contrainte appliquée pendant le mûrissement, tant que celle-ci ne modifie pas la valence de chaque bulle. Ce résultat est en excellent accord avec l'argument basé sur la loi de von Neumann présenté dans le paragraphe 5.1.2.

## 5.2 Description des réarrangements de la structure par des multipôles élastiques

---

Le couplage entre relaxations lentes et vieillissement analysé au paragraphe 5.1 se situe dans un contexte plus large que celui des mousses aqueuses. Un écoulement lent plastique ou viscoélastique d'un matériau désordonné tel qu'une mousse, une émulsion concentrée, une pâte ou un métal amorphe résulte souvent de changements structuraux intermittents à l'échelle locale des bulles, gouttes, grains ou atomes. Nous appellerons ces changements de manière générique des « réarrangements ». Dans les mousses et émulsions, il s'agit de processus T1 (cf. chapitre 1). Dans les métaux amorphes, les réarrangements sont appelés « shear transformation zone » ou STZ (Falk & Langer 1998). Lier les réarrangements au comportement macroscopique est donc un problème fondamental de la physique des matériaux désordonnés et des fluides complexes.

Dans ce chapitre, nous montrons comment les réarrangements peuvent être représentés à l'échelle mésoscopique par des multipôles élastiques. Le paragraphe 5.2.1 rappelle les bases du formalisme proposé par plusieurs auteurs, et nous montrons comme on peut l'appliquer en 2D dans un cadre tensoriel. Ensuite, nous présentons les conséquences macroscopiques d'un réarrangement. Puis, dans les paragraphes 5.2.3 et 5.2.4, nous développons analytiquement un modèle mésoscopique de l'écoulement des mousses, proposé par R. Höhler, dont les paramètres sont explicitement liés à la microstructure et qui est en excellent accord avec nos simulations numériques.

### 5.2.1 Représentation mésoscopique d'un réarrangement

Pour représenter des changements de structure locaux irréversibles dans le cadre d'un modèle de type « milieu continu », on introduit une distribution de forces fictives de densité (linéaire en 2D, surfacique en 3D) notée  $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ . Elle agit sur une ligne (surface en 3D) qui entoure la zone qui se réarrange et elle est choisie de façon à engendrer dans le milieu continu élastique une déformation identique à celle qu'aurait induit un réarrangement (Eshelby 1957). Toutefois, on n'a pas besoin de connaître  $\mathbf{f}(\mathbf{x})$  en détail pour décrire le couplage entre réarrangements et écoulement macroscopique car celui-ci ne dépend que du champ de déformation loin du réarrangement. On représente  $\mathbf{f}(\mathbf{x})$  comme une série de multipôles de forces dont le premier terme non nul s'exprime assez simplement et domine le champ élastique lointain. Cette approche a été utilisée pour modéliser les défauts ponctuels dans les

métaux (Leibfried & Breuer 1978) et dans le contexte de la rhéologie des émulsions (Paliarne 1990). Les simulations de Kabla & Debregeas ont montré qualitativement que le champ de déformation au voisinage d'un T1 dans une mousse 2D en écoulement a une allure compatible avec celle du champ induit par un multipôle élastique (Kabla & Debregeas 2003). Dans le but de décrire l'écoulement de matériaux élastoplastiques, Picard et al ont calculé le champ de déformation lointain créé par deux couples de forces perpendiculaires orientées parallèlement et perpendiculairement à la direction de cisaillement, schématisant ainsi un réarrangement (Picard et al 2004). Dans la suite, partant de l'ensemble de ces résultats, nous montrons comment l'approche qui consiste à décrire les réarrangements par des forces fictives exprimées en termes de multipôles élastiques constitue un cadre de description bien adapté pour modéliser quantitativement l'écoulement élastoplastique de mousses 2D. Nous commençons par établir analytiquement le champ de déformation lointain induit par un dipôle de forces.

Le déplacement élastique  $\mathbf{u}(\mathbf{x})$  en un point  $\mathbf{x}$ , induit par une force  $\mathbf{F}$  agissant ponctuellement en un point  $\mathbf{x}'$  est décrit par le tenseur de Green élastostatique  $\Gamma_{ij}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$  :

$$u_i(\mathbf{x}) = \Gamma_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') F_j \quad (5.3)$$

Pour une distribution continue de forces en 3D, de densité  $\mathbf{f}(\mathbf{x}')$ , on écrit :

$$u_i(\mathbf{x}) = \int \Gamma_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') f_j(\mathbf{x}') dV' \quad (5.4)$$

L'impulsion et le moment cinétique total du matériau étant conservés lors d'un réarrangement, la distribution de forces  $\mathbf{f}$  est soumise aux conditions suivantes qui expriment l'absence d'une force totale et d'un moment total exercé par  $\mathbf{f}$  (Leibfried & Breuer 1978) :

$$\int dV' f_k(\mathbf{x}') = 0 \quad \varepsilon_{ijk} \int dV' x'_j f_k(\mathbf{x}') = 0 \quad (5.5)$$

$\varepsilon_{ijk}$  est le symbole de Lévi-Civita. De plus, si la distribution des forces  $\mathbf{f}$  n'agit que dans un voisinage restreint de l'origine, le développement multipolaire suivant est pertinent :

$$\Gamma_{ik}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \Gamma_{ik}(\mathbf{x}) - x'_s \frac{\partial \Gamma_{ik}(\mathbf{x})}{\partial x_s} + \dots \quad (5.6)$$

Lorsqu'on substitue cette expression dans Eq.(5.4), le premier terme s'annule dû à la première condition de l'équation (5.5) et le second terme de (5.6) est dominant. Pour exprimer le champ de déplacement ainsi obtenu d'une manière simple, on introduit le tenseur dipolaire élastique  $P_{sk}$ :

$$P_{sk} = \int dV' x'_s f_k(\mathbf{x}') \quad (5.7)$$

Le champ de déplacement loin du réarrangement s'écrit alors:

$$u_i(\mathbf{x}) = -P_{sk} \frac{\partial \Gamma_{ik}(x_s)}{\partial x_s} \quad (5.8)$$

Comme le montre la deuxième condition de l'Eq. (5.5), le tenseur  $P_{sk}$  est symétrique. Ses composantes contiennent toute l'information sur la distribution de forces  $\mathbf{f}$  pertinente pour le champ de déplacement loin du réarrangement<sup>11</sup>. Considérons à titre d'exemple une distribution  $\mathbf{f}$  constituée de deux forces ponctuelles  $\mathbf{F}$  et  $-\mathbf{F}$ , agissant respectivement à des positions  $\mathbf{d}/2$  et  $-\mathbf{d}/2$ . Ce choix, illustré sur la Figure 5.2-1 b) est conforme aux conditions Eq.(5.5), et le tenseur dipolaire s'écrit :

$$P_{ik} = F_i d_k \quad (5.9)$$

Pour aller plus loin, l'expression explicite de la fonction de Green est nécessaire. Pour un milieu élastique 3D, elle s'écrit (Mal & Singh 1991):

$$\Gamma_{ij}(\mathbf{x}) = \frac{1}{16\pi G(1-\nu)|\mathbf{x}|} \left[ (3-4\nu)\delta_{ij} + \frac{x_i x_j}{|\mathbf{x}|^2} \right] \quad (5.10)$$

$\nu$  est le coefficient de Poisson. Pour un milieu élastique 2D, nous n'avons pas trouvé l'expression de la fonction de Green dans la littérature (Peyla & Misbah 2003). Elle s'obtient en résolvant l'équation de Navier pour une force ponctuelle  $\mathbf{F}$  dont nous avons rappelé la forme dans l'annexe 1:

$$-\frac{2(1+\nu)}{Y} \delta(\mathbf{x}) \mathbf{F} = \Delta \mathbf{u}(\mathbf{x}) + \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \text{grad div } \mathbf{u}(\mathbf{x}) \quad (5.11)$$

$Y$  est le module de Young. Puis, à l'aide de la méthode des potentiels Papkovitch-Neuber (Mal & Singh 1991), nous avons trouvé la solution suivante où  $\delta_{ij}$  désigne le symbole de Kronecker :

$$\Gamma_{ij}(\mathbf{x}) = \frac{(\nu+1)x_i x_j + \delta_{ij} |\mathbf{x}|^2 (\nu-3) \ln|\mathbf{x}|}{8\pi G |\mathbf{x}|^2} \quad (5.12)$$

Pour parvenir à une expression en termes de  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{x}'$  comme dans l'équation (5.3), il suffit de remplacer systématiquement  $\mathbf{x}$  par  $\mathbf{x}-\mathbf{x}'$  dans Eq. (5.12). Cette solution vérifie l'équation de Navier ainsi que la condition aux limites à l'origine où nous supposons qu'une force  $\mathbf{F}$  agit de façon ponctuelle sur le milieu élastique. A l'équilibre statique, la force élastique exercée par

---

<sup>11</sup> Dans le domaine de l'électromagnétisme, les analogues de  $\mathbf{P}$  sont le moment dipolaire électrique (un vecteur) ou le moment dipolaire magnétique (qui est un tenseur asymétrique du rang 2).

le voisinage sur une région qui comporte l'origine doit être égale à  $-\mathbf{F}$ . En termes de la contrainte  $\sigma_{ij}(\mathbf{x})$ , cette condition s'exprime de la façon suivante :

$$\int \sigma_{ij}(\mathbf{x}) \frac{x_j}{|\mathbf{x}|} dl = -F_i \quad (5.13)$$

L'intégration doit être réalisée sur un trajet qui contourne l'origine une fois. Le vecteur  $\mathbf{x}$  désigne la position et  $dl$  est un élément de ligne du trajet. On obtient la contrainte  $\sigma_{ij}(\mathbf{x})$  par la loi de Hooke et en déterminant la déformation à partir du déplacement  $u_i = \Gamma_{ij} F_j$  prédit à l'aide du tenseur de Green. Notons par ailleurs que la fonction de Green (5.12) présente une divergence logarithmique à l'infini. Ceci ne nous posera pas de problèmes, car dans la suite du calcul, nous ne nous intéresserons qu'au gradient du tenseur de Green qui tend vers zéro à l'infini. On peut interpréter ce gradient qui apparaît dans l'équation (5.8) physiquement comme la fonction de Green d'un dipôle de forces.

Discutons l'expression de la contrainte dans le voisinage d'un dipôle élastique. Pour simplifier, nous ne considérons que le cas incompressible  $\nu = 1$ , pertinent pour les mousses. Par ailleurs, nous introduisons les coordonnées polaires :  $x_1 = r \cos\theta$ ,  $x_2 = r \sin\theta$ . On obtient la déformation à partir de Eq. (5.8) et on la lie à la contrainte par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\pi r^2} \begin{pmatrix} [(P_{22} - P_{11}) \cos(3\theta) - 2P_{12} \sin(3\theta)] \cos(\theta) & P_{12} \cos(4\theta) + (P_{22} - P_{11}) \sin(4\theta) / 2 \\ P_{12} \cos(4\theta) + (P_{22} - P_{11}) \sin(4\theta) / 2 & [(P_{22} - P_{11}) \sin(3\theta) + 2P_{12} \cos(3\theta)] \sin(\theta) \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

On constate une décroissance de toutes les composantes de la contrainte en  $1/r^2$ . Picard et al. ont prédit les contraintes et déformations induites dans un milieu continu élastique par l'association de deux dipôles de forces représentée sur la Figure 5.2-1 (Picard et al 2004). Le tenseur dipolaire correspondant s'écrit :

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 2a|\mathbf{F}| \\ 2a|\mathbf{F}| & 0 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$



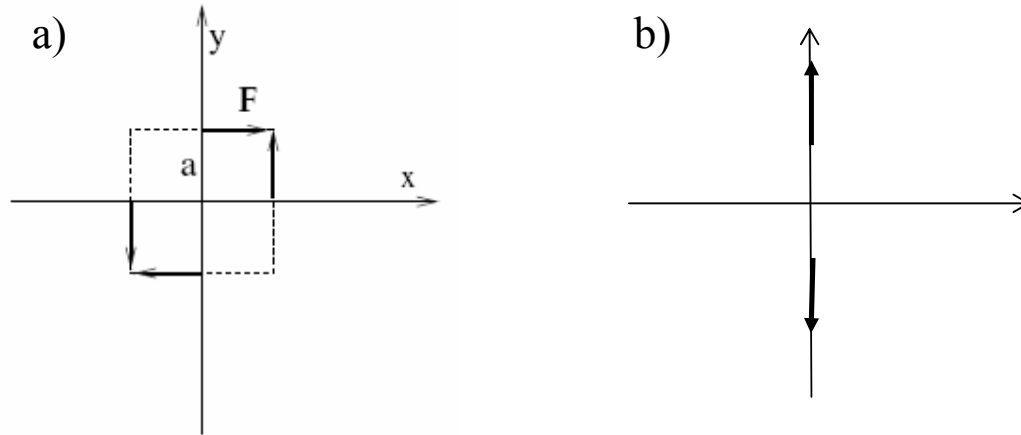


Figure 5.2-1 a) Association de dipôles de forces considérée dans les travaux de Picard et al (Picard et al 2004). b) Un dipôle dont le tenseur dipolaire est diagonal.

En appliquant notre prédiction générale (5.14) à cette association spécifique de dipôles, nous obtenons :

$$\sigma_{ij} = \frac{2a|\mathbf{F}|}{\pi r^2} \begin{pmatrix} -2 \sin(3\theta) \cos(\theta) & \cos(4\theta) \\ \cos(4\theta) & 2 \cos(3\theta) \sin(\theta) \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

Picard et al ont calculé la composante non-diagonale de ce tenseur et leur résultat coïncide avec le notre, ce qui permet de valider notre approche. La Figure 5.2-2 donne une idée qualitative de l'allure de la distribution des contraintes de cisaillement engendrées par un tel dipôle.

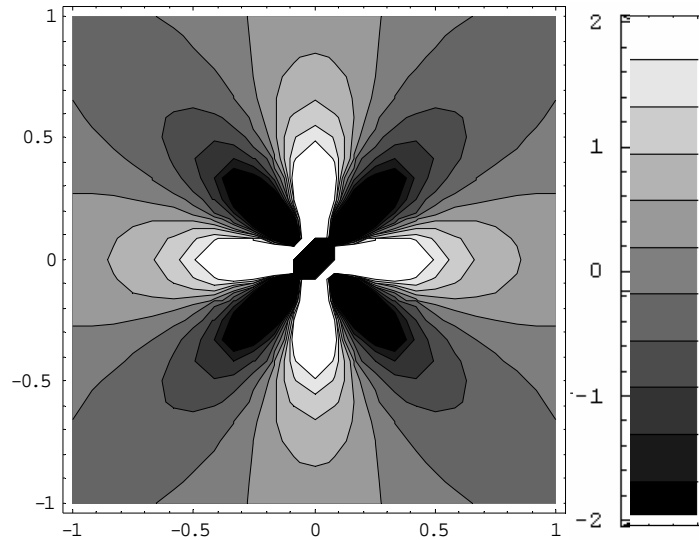


Figure 5.2-2 Distribution des contraintes dans le voisinage d'un dipôle de forces du type représenté sur la Figure 5.2-1 a), situé au centre de l'image.

Dans le but de représenter des T1, on peut construire une diversité de distributions de forces qui vérifient les conditions (5.5) et qui correspondent à des tenseurs  $P_{ij}$  avec trois éléments indépendants. Cette diversité des dipôles se réduit fortement si nous les considérons dans le référentiel diagonal de  $P_{ij}$ . Equation (5.14) montre qu'alors, un seul paramètre scalaire,  $P_{11} - P_{22}$ , gouverne l'intensité de la contrainte de cisaillement induite. Cette discussion montre que pour les milieux incompressibles, on peut limiter l'analyse de la déformation induite par des dipôles de forces sans perte de généralité à ceux constitués de deux forces opposées et égales en module, du type illustré sur la Figure 5.2-1b).

### 5.2.2 Conséquence macroscopique des réarrangements mésoscopiques

Considérons une mousse 2D, contenue dans un cellule élémentaire d'aire  $A$ , qui vérifie des conditions aux limites périodiques dans deux directions de l'espace initialement perpendiculaires. On choisit des périodes grandes comparées au diamètre d'une bulle. Notre but est de déterminer le cisaillement moyen induit dans cette mousse par un T1 qui se produit à une position aléatoire. Ce T1 est représenté par un dipôle élastique, caractérisé par un tenseur dipolaire  $P_{ij}$  donné. Pour évaluer la moyenne, nous superposons les cisaillements attendus pour chaque position possible du T1. Ceci revient à considérer une dispersion homogène de dipôles dont la concentration par unité de surface vaut  $1/A$ . Vu les conditions aux limites périodiques de la cellule élémentaire, ce problème est équivalent à l'analyse d'un

échantillon d'extension infinie dans lequel des réarrangements se produisent avec une concentration homogène  $1/A$ . Evaluons le champ de déplacement à la position  $\mathbf{x}$ , noté  $\mathbf{U}(\mathbf{x})$ , engendré par l'ensemble des dipôles dont les positions sont notées  $\mathbf{x}'$  :

$$\mathbf{U}(\mathbf{x}) = \frac{1}{A} \iint \mathbf{u}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dx'_1 dx'_2 \quad (5.17)$$

L'intégration s'étend sur l'ensemble de l'espace 2D. Considérons d'abord les  $dx'_1 dx'_2 / A$  dipôles sur un élément de surface  $dx'_1 dx'_2$  situé en  $x'_1 = 0$ . En intégrant leur contribution au déplacement  $\mathbf{U}(\mathbf{x})$  sur l'intervalle  $-\infty < x'_2 < \infty$ , nous obtenons le déplacement  $d\mathbf{U}(\mathbf{x})$  dû à un ensemble de dipôles situés dans un ruban de largeur  $dx'_1$ , centré sur l'axe  $x'_2$ . Pour la composante de  $d\mathbf{U}(\mathbf{x})$  dans la direction 2, nous obtenons :

$$dU_2(\mathbf{x}) = \frac{dx'_1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} u_2(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dx'_2 = \frac{2dx'_1}{\pi AG} \int_0^{\infty} \frac{P_{12}(x_1 - x'_1) x'^2_2}{(x'^2_2 + (x_1 - x'_1)^2)^2} dx'_2 = \frac{dx'_1 P_{12}}{2AG} \frac{x_1 - x'_1}{|x_1 - x'_1|} \quad (5.18)$$

Un calcul similaire montre que  $dU_1(\mathbf{x})$  est nul. Selon l'équation (5.18) le déplacement relatif entre les parties du système situées de part et de d'autre du ruban vaut  $dx_2 P_{12}/(AG)$ , comme le montre schématiquement la Figure 5.2-3. Ce résultat nous permet d'évaluer le cisaillement de la cellule élémentaire de nos échantillons de mousse décrit au chapitre 3. Notons  $\Xi$  sa dimension dans la direction  $x'_1$ . La cellule peut être représentée comme un ensemble de rubans du type discuté ci-dessus, et en intégrant sur leurs contributions au déplacement on apprend que les deux limites de la cellule élémentaire perpendiculaires à l'axe  $x_1$ , se déplacent l'une par rapport à l'autre de  $\Xi P_{12}/(AG)$  dans la direction  $x_2$ . Le cisaillement  $\delta\gamma$  qui caractérise cette déformation vaut donc :

$$\delta\gamma = \frac{P_{12}}{AG} \quad (5.19)$$

Remarquons que pour le tenseur  $P_{ij}$  donné par Eq (5.15) qui représente le cas spécifique considéré par Picard et al (Picard et al 2004), notre résultat est cohérent avec le leur.

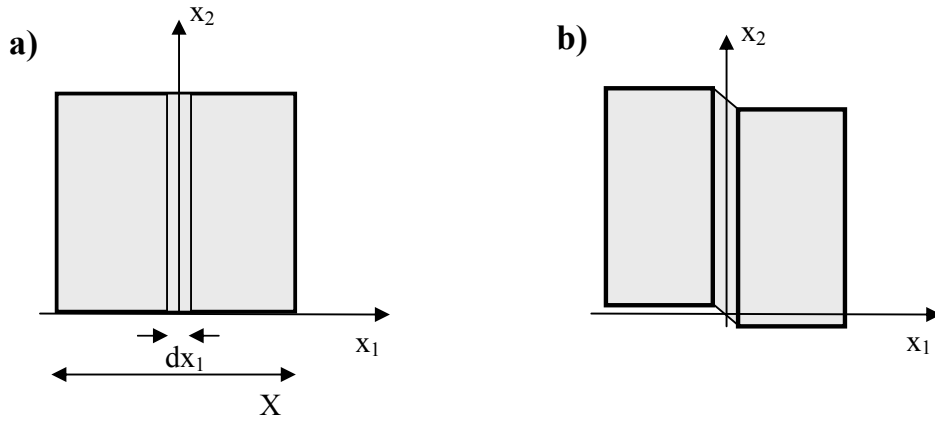


Figure 5.2-3 Illustration de la cellule élémentaire considérée dans le texte a) avant et b) après un ensemble de réarrangements qui sont dispersés de façon aléatoire et homogène dans un « ruban » de largeur  $dx_1$ , parallèle à l'axe  $x_2$ . Le cisaillement qu'on voit sur la figure b) illustre la prédiction de l'équation(5.18). Les conditions aux limites de la cellule élémentaire sont périodiques.

Notons  $\alpha$  l'angle de la rotation entre le référentiel  $x_1 x_2$  et le référentiel diagonal de  $P_{ij}$  et  $\pi_1$  et  $\pi_2$  les valeurs propres de  $P_{ij}$ . Elles mesurent sous une forme invariante « l'intensité » du dipôle. Dans le référentiel  $x_1 x_2$ ,  $P_{ij}$  s'exprime de la manière suivante:

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} p_1 \sin^2 \alpha + p_2 \cos^2 \alpha & (p_1 - p_2) \sin \alpha \cos \alpha \\ (p_1 - p_2) \sin \alpha \cos \alpha & p_1 \cos^2 \alpha + p_2 \sin^2 \alpha \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

Ce résultat permet d'exprimer  $\delta\gamma$  à l'aide de (5.19) en termes de  $\alpha$  et de  $\pi_1 - \pi_2$  :

$$\delta\gamma = \frac{\pi_1 - \pi_2}{2AG} \sin(2\alpha) \quad (5.21)$$

Les résultats présentés dans ce chapitre ne font pas appel aux spécificités des mousses et pourraient être utile pour modéliser le couplage entre réarrangements et écoulement d'une grande diversité de matériaux désordonnés 2D. Pour que de tels modèles puissent faire des prédictions quantitatives, il est nécessaire d'identifier le lien entre le tenseur  $P_{ij}$  et la microstructure. Une étude par simulation numérique des mousses nous a permis de mettre en évidence comment les paramètres  $\alpha$  et  $\pi_1 - \pi_2$  sont reliés au changement de la microstructure lors d'un réarrangement T1, comme nous l'expliquons dans les paragraphes 5.2.3 et 5.2.4.

### **5.2.3 Un modèle multiéchelle de l'écoulement des mousses**

Article soumis au journal Physical Review Letter.

## **A multiscale model for the flow of aqueous foams**

Sébastien Vincent-Bonnieu, Reinhard Höhler, Sylvie Cohen-Addad

Université de Marne-la-Vallée

Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces, UMR 8108 CNRS

5 Boulevard Descartes, 77 454 Marne-la-Vallée cedex 2, France

PACS : 83.50. -v Deformation and flow

PACS. 83.80.Iz Emulsions and foams

PACS. 62.20.Hg Creep

Quasistatic viscoelastic and plastic flows of aqueous foam and many other disordered close packings of small soft units require intermittent local structural rearrangements. Using 2D numerical simulations as well as analytical modelling, we identify the quantitative link between the macroscopic strain rate, mesoscopic dynamics where rearrangements are described as strain fields induced by force multipoles and processes on the scale of the bubbles and soap films.

To flow on a macroscopic scale, liquid foams<sup>1</sup>, emulsions, pastes, amorphous metals and other disordered close packings of small units must undergo irreversible rearrangements on the scale of the bubbles, droplets, grains or atoms. These dynamics may be driven directly by the applied stress if it is strong enough to unjam the structure and to induce plastic flow. Stresses below a limit called yield stress don't disrupt the packing but they can induce

viscoelastic creep flow, related to rearrangements induced by thermal fluctuations or other intrinsic dynamics. Additional frequently observed common features of the mentioned class of materials are slow relaxations strongly coupled to ageing, reminiscent of glassy behaviour<sup>2</sup>, and mechanical memory effects. The underlying, possibly generic mechanisms are not yet well understood. In the recent literature, analytic “Soft glassy rheology”<sup>2</sup> or “Shear transformation zone” models<sup>3,4</sup> have been proposed that relate macroscopic flow and local rearrangement dynamics. They represent non-thermal flow induced fluctuations by an effective temperature<sup>5,6</sup> and they are formulated on a mesoscopic length scale, sufficiently large so that the material may be described as a continuum but sufficiently small so that spatial variations of mechanical properties such as plastic strain and yield stress can be resolved. In this framework, rearrangement events may be modelled by local force distributions acting on a homogeneous elastic continuum<sup>7,8</sup>. Previous simulations of flowing 2D foams have given a first qualitative indication that shear induced T1 events may indeed on the average be represented by elastic multipoles<sup>9</sup>.

To validate the basic hypotheses of generic models for any particular material, fitting phenomenological parameters to macroscopic data is not sufficient. Deeper insight requires relating the details of the microstructure quantitatively to mesoscopic rearrangement dynamics as well as to macroscopic flow. In this paper, we consider disordered 2D aqueous foam of vanishing liquid content as a model system<sup>1,10</sup> and report a numerical multiscale study of its viscoelastic and plastic flow behaviour. Based on these data, we present a quantitative model linking flow on local, mesoscopic and macroscopic length scales which is compared to previous 3D experimental data and models.

In foam, the vanishing of a bubble is called a T2 event whereas a neighbor switching bubble rearrangement is called a T1 event (cf. Figure 1). Shear induced T1's only occur as distinct events at strain rates sufficiently low for viscous stresses to be small<sup>11</sup> and we will focus on

this regime. T1's can also be induced by intrinsic dynamics related to an aging process called coarsening: Driven by Laplace pressure differences, gas diffuses through the liquid films separating neighbouring bubbles, giving intermittently rise to unstable bubble configuration that undergo T1s<sup>10</sup>. They can unjam the foam structure<sup>12</sup> and lead to creep flow in the presence of applied shear stress well below the yield stress  $\sigma_y$ . This was shown in recent rheological experiments where the rate of bubble rearrangements per unit time and volume, denoted R, was detected in situ using a light scattering probe<sup>13</sup>. The observed macroscopic creep rate  $\dot{\gamma}$  scales with applied shear stress  $\sigma$  and rearrangement rate R as predicted by Eq. (1) on the basis of a simple mesoscopic continuum mechanics argument, explaining creep flow as the progressive accumulation of macroscopic strain steps, due to local plastic flow upon T1 events<sup>13,14</sup>:

$$\dot{\gamma} \approx \frac{\sigma R V}{G} \quad (1)$$

G is the shear modulus and V an empirical constant interpreted as the effective volume of a rearrangement. In 2D foams, V should be interpreted as an effective area and R as a rate per unit time and area. Relation (1) has been validated by recent 2D numerical simulations of coarsening foams undergoing creep flow<sup>14</sup>.

To derive a more accurate physical model we consider a localized force density  $\mathbf{f}(\mathbf{x})$  chosen such that the displacement far field  $\mathbf{u}(\mathbf{x})$  it induces in an elastic continuum mimics that induced by a T1 event, in the spirit of previous work<sup>7,8</sup>.  $\mathbf{u}(\mathbf{x})$  can be related to  $\mathbf{f}(\mathbf{x})$  using the Green's function of Navier's equation, denoted as  $\Gamma_{ij}$ , and developed using an asymptotic multipole expansion<sup>15</sup>. The leading order term, relevant for the elastic far field, can be expressed as:

$$u_i(x) = -P_{sk} \frac{\partial \Gamma_{ik}(x_s)}{\partial x_s}, \quad P_{sk} = \int x'_s f_k(\mathbf{x}') dV' \quad (2)$$

The symmetric elastic dipole tensor  $P_{sk}$  has been used extensively in the context of point defects in metals<sup>15</sup> as well as in complex fluids<sup>16</sup>. In foam,  $P_{sk}$  will describe all the mechanical parameters of a given T1 relevant for its coupling to the macroscopic strain.  $P_{sk}$  is fully specified by its eigenvalues, denoted as  $\pi_1$  and  $\pi_2$ , which are invariant measures of event strength, and the angle  $\alpha$  of the rotation leading from the  $x_1$  axis of the laboratory frame to the frame where  $P_{sk}$  is diagonal.  $\alpha$  describes an intrinsic direction associated to the rearrangement. We now calculate the average macroscopic shear strain  $\delta\gamma$  in the  $x_2$  direction induced by a single rearrangement randomly located in an initially rectangular 2D foam sample of area  $A$  with periodic boundary conditions. The *mean* displacement field  $\langle \mathbf{u}(\mathbf{x}) \rangle$  is given by the following integral which extends over the whole of 2D space:

$$\langle \mathbf{u}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{1}{A} \iint \mathbf{u}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dx'_1 dx'_2 \quad (3)$$

On this basis, a straightforward but tedious calculation yields:

$$\delta\gamma = \frac{\pi_1 - \pi_2}{2AG} \sin(2\alpha) \quad (4)$$

The general expression Eq.(4) is consistent with a previous analytical result<sup>8</sup>, which was focussed on a particular set of dipoles. Our calculation shows that the coupling of a rearrangement to the macroscopic flow is determined by its dipole strength  $\pi_1 - \pi_2$  and its direction  $\alpha$ . We will now discuss the link between these parameters and the local structural change upon a rearrangement. If a film length has shrunk to zero due to an applied macroscopic deformation or coarsening, an unstable 4 fold vertex is formed. Upon a T1, it abruptly dissociates into 2 stable 3 fold vertices separated by a new edge (cf. Figure 1) which naturally defines an intrinsic direction associated with the T1. We therefore conjecture that it sets the value of  $\alpha$ . For dimensional reasons, the dipole strength of the T1 event must be the product of a force and a length, suggesting that it should scale as the edge line tension times the length of the new edge, respectively denoted as  $T$  and  $\lambda$ . Thus, Eq.(4) combined with



dimensional and symmetry arguments leads to the prediction  $\delta\gamma \propto T \lambda \sin(2\alpha)/(G A)$ , linking geometrical features of the T1 event on the film scale to the corresponding macroscopic strain evolution.

To check these predictions, we have created numerically 10 samples of polydisperse 2D foam of vanishing liquid content with  $N = 400$  bubbles each, as described in detail in a previous paper<sup>14</sup>. Each sample is confined in an initially rectangular unit cell with periodic boundary conditions in two directions of space. The interfacial stress is calculated using the following well-known expression<sup>17</sup> where the integration is carried out over all the bubble edges:

$$\sigma_{ij} = \frac{T}{N A} \int (\delta_{ij} - n_i n_j) dl \quad (5)$$

Using the Surface Evolver software<sup>18</sup> which allows structures of minimal energy to be determined, we perform quasistatic numerical creep experiments where strain in the  $x_2$  direction is continually adjusted in such a way that the shear stress keeps a constant value, chosen much smaller than the yield stress  $\sigma_y$ , and at the same time, coarsening is implemented as reported in detail in<sup>14</sup>. We systematically monitor coarsening induced rearrangements and the macroscopic step like strain variations  $\delta\gamma$  that they induce. Figure 2(a) shows  $\delta\gamma$  plotted as a function of the angle  $\alpha$  defined above. In the presence as well as in the absence of an applied stress, the same sinusoidal evolution of  $\delta\gamma$  with  $\alpha$  is observed, in full agreement with our prediction Eq.(4) and our conjecture linking  $\alpha$  to the dipole tensor of a rearrangement. Figure 3 shows that  $\delta\gamma$  scales linearly with each of the independent parameters  $\lambda$  and  $\sin(2\alpha)$  in full agreement with the predicted scaling  $\delta\gamma \propto \lambda \sin(2\alpha)$ . To extend our study to plastic flow, we perform a quasistatic shear start-up simulation in the absence of coarsening. As expected, the stress initially increases linearly with applied strain and then saturates, as the yield stress is reached. Beyond this limit, we observe the onset of heterogeneous flow where rearrangements are localized, reminiscent of previous simulation results<sup>9</sup>. In the plastic flow regime, stress

builds up with applied strain and it is intermittently released upon stress drops. Each of them, denoted  $\delta\sigma$ , is associated with T1s. They can occur individually or in avalanche like sequences. Our model predicts that  $\delta\sigma/G$  for each T1 should scale in the same way as predicted by Eq. (4) for the strain steps. This is confirmed by the data shown in figure 3a. We conclude that the link between local T1s and the corresponding macroscopic stress or strain steps in dry 2D foam is indeed well described by Eq.(4), for plastic as well as creep flow.

We now investigate how the orientation of the edges created upon T1s is determined. The basic mechanism of flow on the bubble and film scale in the absence of coarsening has been described in the previous theories of foam rheology<sup>19,20</sup>. Since linear viscoelastic creep flow results only from coarsening induced T1s<sup>13,14</sup>, the mechanism of flow is less obvious: If rearrangements occur independently of the applied stress, how can there be any stress induced creep? Let us revisit Figure which illustrates schematically a process called T2<sub>4</sub>, corresponding to 85% of the coarsening induced bubble rearrangements observed in our simulations: A T2<sub>4</sub> is triggered by a 4 sided bubble which has lost its gas content, giving rise to an unstable 4 fold vertex. It can dissociate into two possible stable configurations, producing different macroscopic strain steps. If the bubble is perfectly symmetric, both of the outcomes are equally probable. However, we expect the choice among them to be biased by an applied macroscopic stress that distorts the bubble, as illustrated in Figure. To describe the distortion, we choose to evaluate the integral in Eq. (5) over the bubble edges. The resulting tensor may be interpreted as a local stress and our simulations show that it is linearly coupled to the macroscopic stress. The eigenvector associated to the largest eigenvalue of the local stress tensor indicates the dominant direction of the bubble elongation. Let us call  $\alpha_B$  the angle between this direction and the  $x_1$  axis. Figure 4 demonstrates a strong linear correlation between  $\alpha_B$  and  $\alpha$  confirming our model based on T2<sub>4</sub> rearrangements biased by local stress. To gain further quantitative insight, we study the probabilities of finding  $\alpha$  in the intervals

$[-\pi/2, 0]$  and  $[0, \pi/2]$ , respectively denoted as  $P_-$  and  $P_+$ , as a function of applied stress  $\sigma$ . Figureb shows that  $P_+$  and  $P_-$  are equal only for  $\sigma = 0$ , reflecting the statistical isotropy of the structure in that case. Our data for 5 stress values in the range  $-0.25 \sigma_y < \sigma < 0.25 \sigma_y$  are described by the following empirical law, obeyed with a correlation coefficient of 0.998:

$$P_+ - P_- = \chi \sigma \quad (6)$$

To summarize, applying a macroscopic stress modifies the distortion of bubbles about to undergo a T2<sub>4</sub>, which in turns changes the angle  $\alpha_B$ , biases the choice of  $\alpha$ , and finally shifts the imbalance  $P_+ - P_-$ . Combining all of our findings allows the macroscopic creep rate to be expressed as:

$$\dot{\gamma} = \frac{2RA}{\pi} \left( P_- \int_{-\pi/2}^0 \langle \delta\gamma(\alpha) \rangle d\alpha + P_+ \int_0^{+\pi/2} \langle \delta\gamma(\alpha) \rangle d\alpha \right) \approx \frac{\sigma R \chi T \langle \lambda \rangle}{G} \quad (7)$$

The average represented by the symbol  $\langle \rangle$  is performed over the distribution of new edge lengths  $\lambda$ . This result agrees with the scaling behaviour observed in 3D experiments<sup>13</sup> and with Eq.(1). Moreover, Eq.(7) reveals the physical meaning of the phenomenological parameter  $V \approx \chi T \lambda$  in Eq.(1) in terms of the elastic dipole strength of a T1 and the susceptibility  $\chi$ .

Remarkably, several of our simulation results remind features of STZ theory which was developed on the basis of molecular dynamics simulations of amorphous metals<sup>3</sup>: In this context as well as for the foams studied here, flow is governed by “defects” behaving as two state systems coupled to the applied stress. Moreover, an expression similar to our finding Eq.(6) was postulated in the framework of a phenomenological STZ model<sup>4</sup>. These analogies suggest that there may indeed be generic concepts useful for describing materials as different as dry 2D foams and amorphous metals, provided the specific origin of rearrangement dynamics is taken into account.

To conclude, we have shown that the link between macroscopic flow and local bubble rearrangements in dry 2D foam undergoing plastic flow or creep flow can be predicted by a mesoscopic model where the rearrangements are represented by force dipoles. We go beyond similar previous models by showing how the dipole strength and direction are quantitatively related to changes of the microstructure upon a rearrangement whose central features are the length and orientation of the bubble edge created upon a T1. In this framework, creep flow is explained as the consequence of a stress induced bias of coarsening induced bubble rearrangements. These results open the perspective of constructing a physical model of foam flow without phenomenological parameters where rearrangements are accurately represented. Such a model should help to develop further a generic framework for rearrangement driven plastic flow that could apply to a large class of disordered materials.

Acknowledgements - We thank M. Dennin and the participants of the Foam Rheology in Two Dimensions Workshop held in Aberystwyth in 2005 for stimulating discussions.

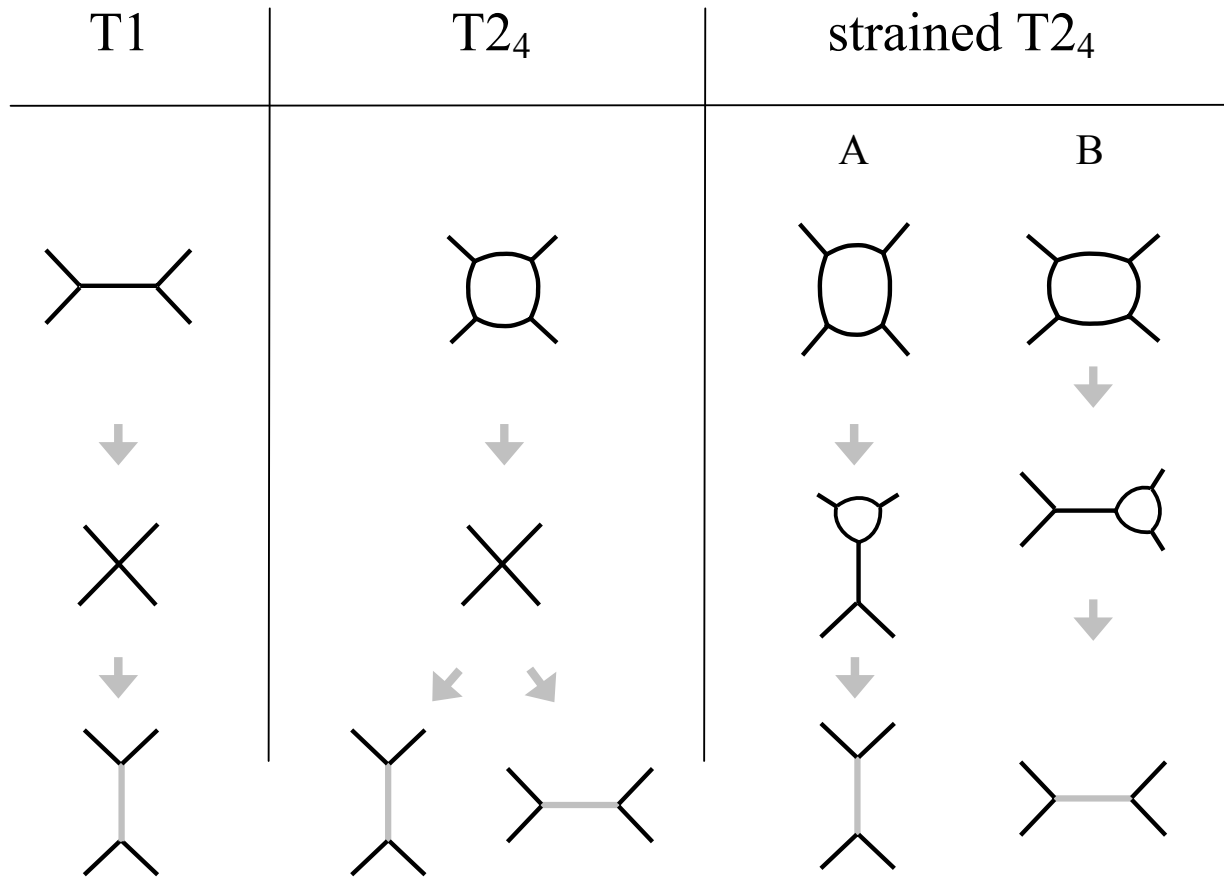


Figure 1 : Possible quasistatic evolutions of bubble edges in a 2D foam, suggested by the arrows. T1: Neighbor switching induced by applying increasing shear strain. T2<sub>4</sub>: The gas content of a four sided bubble is transferred to its neighbors, leading to a T2 immediately followed by a T1. Two final structures are possible. Strained T2<sub>4</sub>: Event under uniaxial strain: (A) in the vertical direction. The outcome is biased towards a vertical new edge. (B) in the horizontal direction, leading to a horizontal new edge. The orientation of the new edge (in grey) in each final configuration defines the intrinsic direction  $\alpha$  of the event.

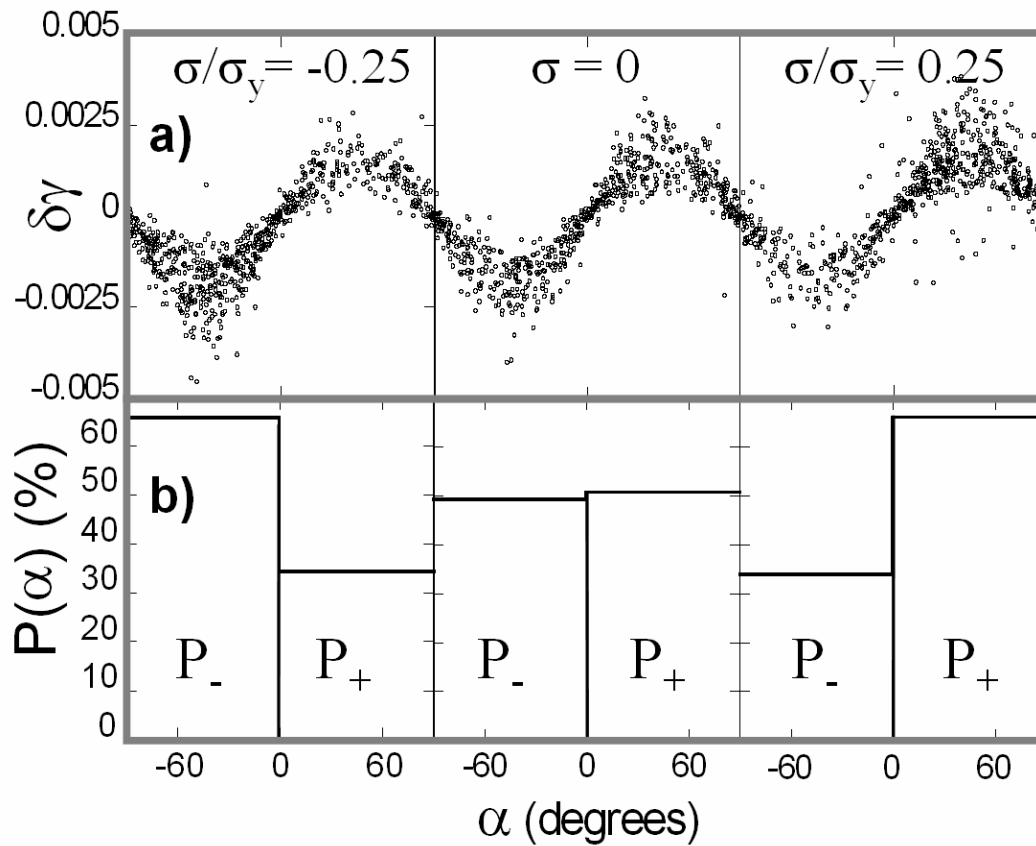


Figure 2 : a) Macroscopic strain variations due to coarsening induced TIs versus angle  $\alpha$  of the edge created upon the rearrangement, for 3 different applied stresses  $\sigma$  normalized by the yield stress  $\sigma_y$ . b) Probability of finding edges with positive or negative angles, for the 3 stresses shown in a).

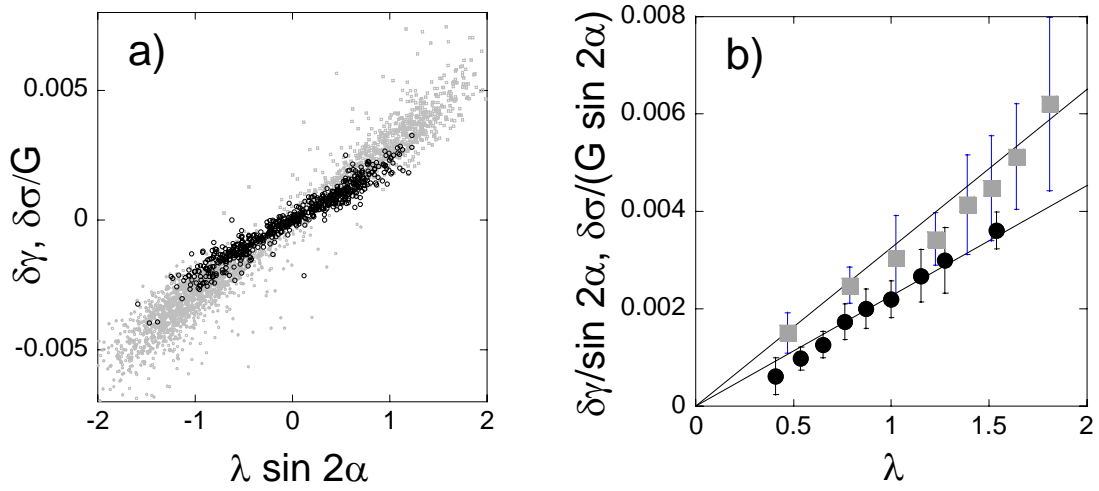
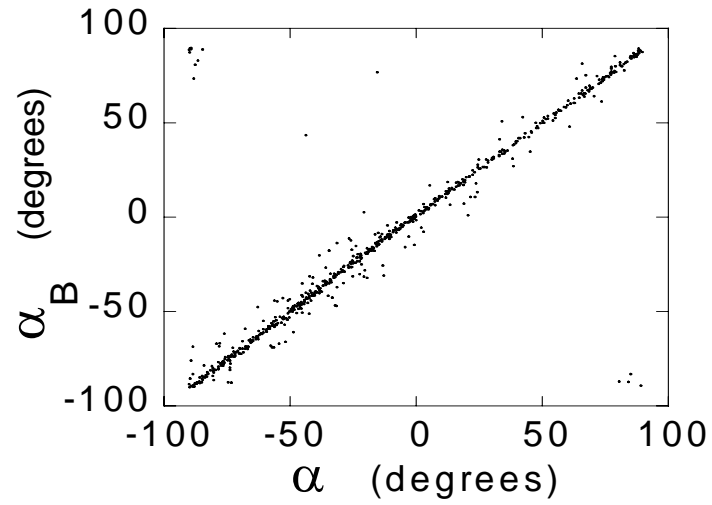


Figure 3: a) Black points: Strain steps  $\delta\gamma$  due to all coarsening induced rearrangements shown in figure 2a) versus  $\lambda \sin(2\alpha)$ . Grey points: Stress steps  $\delta\sigma$  upon strain induced rearrangements, divided by the shear modulus. b) Black disks: Strain steps due to coarsening induced rearrangements, divided by  $\sin(2\alpha)$ , binned and plotted as a function of  $\lambda$ . Grey squares: Stress steps upon strain induced rearrangements, divided by the shear modulus as well as by  $\sin(2\alpha)$  and binned. The straight lines are linear fits through the origin. In a) and b)  $\lambda$  is expressed in units of the mean bubble radius at the beginning of the creep experiment.



*Figure 4:  $\alpha_B$  describes the direction of the eigenvector with the largest eigenvalue of the local stress in a bubble, which is shrinking due to coarsening and about to trigger a rearrangement.  $\alpha$  describes the direction of the edge created upon this rearrangement.*



- <sup>1</sup> D. Weaire and S. Hutzler, *The Physics of Foams* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- <sup>2</sup> P. Sollich, F. Lequeux, P. Hébraud, et al., *Physical Review Letters* 78, 2020 (1997).
- <sup>3</sup> M. L. Falk and J. S. Langer, *Physical Review E* 57, 7192 (1998).
- <sup>4</sup> J. S. Langer and L. Pechenik, *Physical Review E* 68, 061507 (2003).
- <sup>5</sup> I. K. Ono, S. Tewari, S. A. Langer, et al., *Physical Review E* 67, 061503 (2003).
- <sup>6</sup> C. S. O'Hern, A. J. Liu, and S. R. Nagel, *Physical Review Letters* 93, 165702 (2004).
- <sup>7</sup> J. D. Eshelby, *Proc. R. Soc.* 241 A, 376 (1957).
- <sup>8</sup> G. Picard, A. Ajdari, F. Lequeux, et al., *The European Physical Journal E* 15, 371 (2004).
- <sup>9</sup> A. Kabla and G. Debregeas, *Physical Review Letters* 90, 258303 (2003).
- <sup>10</sup> R. Höhler and S. Cohen-Addad, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, R1041 (2005).
- <sup>11</sup> A. D. Gopal and D. J. Durian, *Journal of Colloid and Interface Science* 213, 169 (1999).
- <sup>12</sup> A. D. Gopal and D. J. Durian, *Physical Review Letters* 91, 188303 (2003).
- <sup>13</sup> S. Cohen-Addad, R. Höhler, and Y. Khidas, *Physical Review Letters* 93, 028302 (2004).
- <sup>14</sup> S. Vincent-Bonnieu, R. Höhler, and S. Cohen-Addad, *Europhysics Letters in press* (2006).
- <sup>15</sup> G. Leibfried and N. Breuer, *Point Defects in Metals I* (Springer, Berlin, 1978).
- <sup>16</sup> J. F. Paliarne, *Rheologica Acta* 29, 204 (1990).
- <sup>17</sup> G. K. Batchelor, *J. Fluid Mechanics* 41, 545 (1970).
- <sup>18</sup> K. Brakke, *Exp. Math.* 1, 141 (1992).
- <sup>19</sup> A. Kraynik, *Annual Review of Fluid Mechanics* 20, 325 (1988).
- <sup>20</sup> D. A. Reinelt and A. M. Kraynik, *Journal of Rheology* 44, 453 (2000).

## 5.2.4 Compléments au modèle multiéchelle

Un argument physique simple permet d'illustrer la problématique du couplage entre T1 et déformation macroscopique. L'équation (3.1) montre que la contrainte interfaciale macroscopique résulte d'une moyenne pondérée sur les tensions des films individuels. Par conséquent, la contribution d'un nouveau film crée lors d'un T1 augmente la contrainte interfaciale de cisaillement dans la direction de ce film. Or, en simulation et expérimentalement on observe l'effet contraire à l'échelle macroscopique : lorsqu'on déforme une mousse au-delà du seuil d'écoulement, les T1 induits relâchent la contraintes tout en créant des films dans la direction dans laquelle la mousse s'allonge (cf. Figure 2.3-1 et Figure 2.2-2). Par conséquent, le couplage entre les T1 et la contrainte macroscopique lors d'un écoulement est un véritable problème multiéchelle : la structure et la réorganisation de la mousse dans le voisinage des films créés joue un rôle crucial. Tous les éléments du modèle présenté au paragraphe 5.2.3 sont nécessaires pour comprendre l'origine physique de l'écoulement des mousses. Notons que notre modèle est incomplet, car il ne permet pas d'expliquer la formation de bandes de cisaillement. Pour les modéliser, il faudrait prendre en compte le couplage entre réarrangements, comme le montrent des travaux récents (Picard et al 2005). La description tensoriel des T1 décrit par Marmottant est consistante avec les résultats présentés ci-dessous (Marmottant et al 2006)

La Figure 5.2-4 illustre le mécanisme de fluage discuté au paragraphe 5.2.3 par des images issues d'une simulation numérique. La suite des trois images dans la partie a) montre l'évolution temporelle du voisinage d'une petite bulle de valence 4 due au mûrissement. Il s'agit d'un processus T2<sub>4</sub> qui comprend un T1 immédiatement suivi d'un T2, montré schématiquement sur la figure 1 de l'article présenté au 5.2.3 (« strained T2<sub>4</sub> »). Les bulles se situent au sein d'un échantillon de mousse soumis à une contrainte de cisaillement inférieure à  $\sigma_y$ , dans deux directions opposées (figures a et b). On constate que la direction du film créé lors du T2<sub>4</sub> varie selon la contrainte appliquée. Ceci s'explique par la déformation de la bulle de valence 4 : plus l'un de ses films est court, plus il est susceptible d'être le premier à atteindre la longueur zéro au cours du mûrissement. Par conséquent, on s'attend à ce que le film qui sera créé lors du T2<sub>4</sub> soit aligné avec la direction dans laquelle la bulle est allongée, en accord avec les données montrées sur la figure 4 du paragraphe 5.2.3.

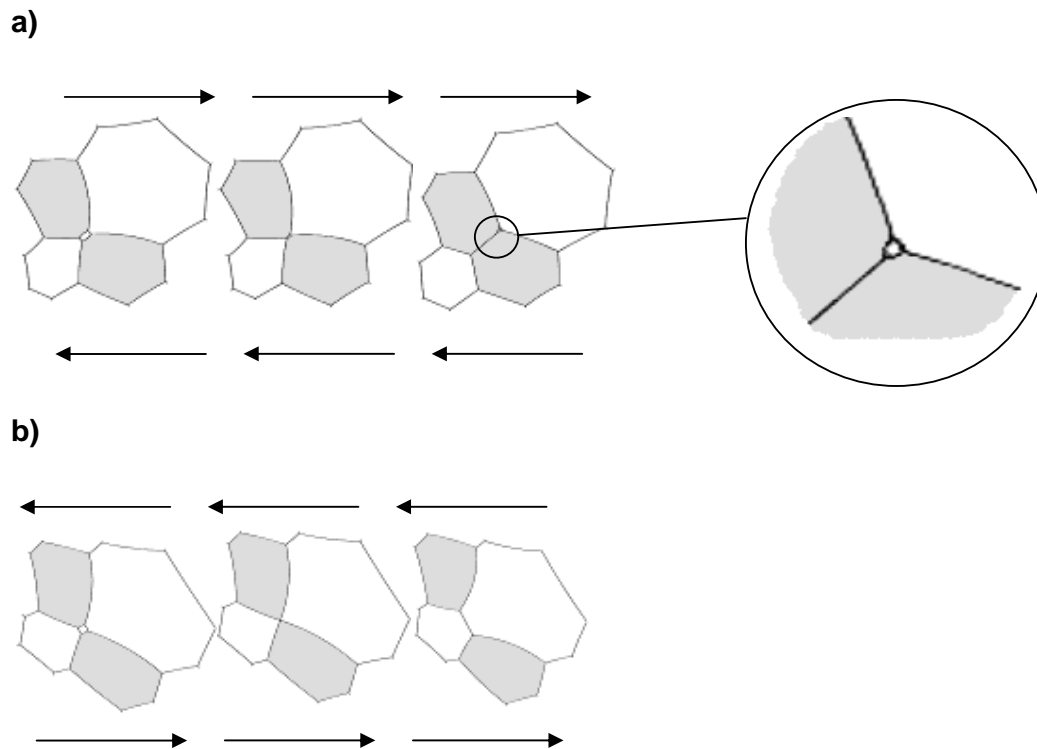


Figure 5.2-4 a) Amas de bulles au sein d'une mousse. Les trois structures illustrent l'évolution temporelle due au mûrissement, en présence d'une contrainte de cisaillement représentée schématiquement par les flèches noires. La vue agrandie présentée dans le cercle montre une bulle qui est sur le point de disparaître (processus T2). b) Evolution du même amas de bulles, en présence d'une contrainte de cisaillement de même intensité mais de direction opposée à celle appliquée en a).

Pour étudier d'une manière quantitative la relation entre la déformation de la bulle de valence 4 avant le T1 et la direction du nouveau film, nous définissons un tenseur de contrainte interfaciale locale, noté  $s_{ij}$ . Il se distingue du tenseur des contraintes interfaciales conventionnel défini par Eq.(5.20) par une intégration qui ne s'étend que sur les films de la bulle étudiée. Nous montrerons que la différence des valeurs propres de  $s_{ij}$ , notées  $s_1$  et  $s_2$ , peut être utilisée comme une mesure de l'asymétrie et de l'allongement d'une bulle de valence 4. Considérons d'abord une telle bulle parfaitement symétrique (cf. Figure 5.2-5a).

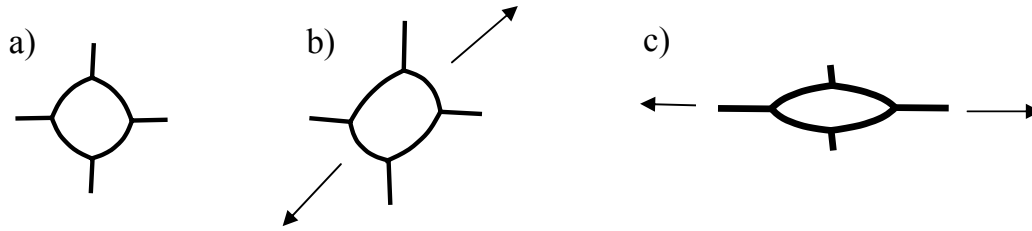


Figure 5.2-5 a) Bulle symétrique de valence 4. b) La même bulle, soumise à un allongement isochore dans la direction indiquée par les flèches. Une telle déformation est compatible avec les conditions d'équilibre de Plateau. c) La même bulle qu'en a), soumise à un allongement isochore dans la direction de deux des films qui la relie à son voisinage. Ce mode de déformation est incompatible avec les conditions d'équilibre de Plateau.

Elle possède un axe de symétrie d'ordre 4 qui passe par son centre, ce qui implique  $s_1 - s_2 = 0$ . Pour démontrer ceci, appelons  $R(\phi)$  une matrice de rotation d'angle  $\phi$  et considérons  $s_{ij}$  dans le référentiel diagonal. Eq (5.22) montre qu'une rotation du référentiel de  $\pi/2$  se traduit par un échange entre les deux valeurs propres du tenseur de contrainte.

$$R(\pi/2) \begin{pmatrix} s_1 & 0 \\ 0 & s_2 \end{pmatrix} R(-\pi/2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 & 0 \\ 0 & s_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_2 & 0 \\ 0 & s_1 \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

Dans la mesure où la bulle est invariante par une rotation de  $\pi/2$ , cela signifie en effet que  $s_1 = s_2$ . Pour étudier l'effet de l'allongement uniaxial isochore qui transforme la bulle symétrique illustrée sur la Figure 5.2-5a) en celle montrée sur la Figure 5.2-5b) nous choisissons un référentiel cartésien dont l'axe  $x_1$  coïncide avec la direction de l'allongement. Supposons pour simplifier que la déformation est affine, ce qui permet de la décrire par le tenseur gradient de la transformation noté  $F_{ij}(b)$  où  $b$  est le rapport d'allongement ((Mal & Singh 1991)) :

$$F_{ij}(b) = \begin{pmatrix} b & 0 \\ 0 & 1/b \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

Dans le but de présenter un argument physique simple, nous représentons la forme de la bulle par un rectangle dont le rapport d'aspect vaut  $b^2$ . Par conséquent, la contrainte locale en présence de l'allongement  $s'_{ij}$  s'écrit :

$$s'_{ij} = \begin{pmatrix} bs_1 & 0 \\ 0 & s_1/b \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

On constate que la valeur propre de la contrainte locale la plus grande apparaît dans la direction dans laquelle la bulle est allongée. Notons que la structure qui résulte d'une telle déformation n'est pas exactement compatible avec les lois de Plateau, mais notre résultat simplifié permet de comprendre qualitativement le comportement. Considérons maintenant la déformation uniaxiale affine illustrée sur la Figure 5.2-5c. Elle est incompatible avec les lois de Plateau et ne peut pas exister en équilibre. La bulle se comporte donc comme un objet dont l'élasticité est anisotrope et qui n'admet qu'un seul mode de déformation uniaxial. En conclusion, nous constatons que la direction du vecteur propre associé à la valeur propre la plus grande de  $s_{ij}$  correspond à la direction désignée par l'angle  $\alpha_B$  dans laquelle une bulle de valence 4 est allongée et dans laquelle le film nouveau va être créé lors du processus T2<sub>4</sub>.

Etudions maintenant comment l'application d'un cisaillement macroscopique modifie  $s_{ij}$ . Pour analyser ce couplage, nous exprimons le tenseur de contrainte interfaciale macroscopique  $\sigma_{ij}$  dans le référentiel diagonal de  $s_{ij}$ . L'expression des composantes de  $\sigma_{ij}$  dans ce référentiel sera notée  $\sigma_{ij}^L$ . Rappelons que l'angle noté  $\alpha_B$  décrit la rotation entre ces deux repères, ou plus précisément la rotation entre la direction de l'axe  $x_1$  et le vecteur propre de  $s_{ij}$  dont la valeur propre est la plus élevée. On obtient :

$$\sigma_{ij}^L = \begin{pmatrix} \sigma_{11} \cos^2 \alpha + \sigma_{22} \sin^2 \alpha + \sigma_{12} \sin 2\alpha & \frac{1}{2}(2\sigma_{12} \cos 2\alpha + (-\sigma_{11} + \sigma_{22}) \sin 2\alpha) \\ \frac{1}{2}(2\sigma_{12} \cos 2\alpha + (-\sigma_{11} + \sigma_{22}) \sin 2\alpha) & \sigma_{22} \cos^2 \alpha + \sigma_{11} \sin^2 \alpha - 2\sigma_{12} \sin \alpha \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

Rappelons par ailleurs, les résultats représentés sur la Figure 4.4-9 qui montrent que le couplage entre les variations de contrainte locale  $\delta s_{ij}$  et macroscopique  $\delta \sigma_{ij}$  est linéaire avec un coefficient de l'ordre de 1.

Pour illustrer les conséquences de ce couplage linéaire et de Eq. (5.25), nous représentons sur la Figure 5.2-6 a) l'évolution prédite de la contrainte locale d'une bulle sous l'effet d'un cisaillement macroscopique croissant par une succession d'ellipses de Lamé<sup>12</sup>. Dans notre exemple, nous considérons une bulle dont la contrainte locale en l'absence de contrainte macroscopique n'est pas isotrope. L'application pas par pas d'un cisaillement  $\sigma_{12}$  positif réduit cette anisotropie, l'annule, et crée une nouvelle anisotropie dans la direction perpendiculaire. Au passage par l'état de contrainte isotrope, l'angle  $\alpha_B$  fait un saut de  $90^\circ$  car la différence des valeurs propres de  $s_{ij}$  change de signe. Ce saut se superpose à une faible rotation qui évolue linéairement avec  $\sigma_{12}$ . Ce dernier effet s'explique par la décomposition d'un cisaillement simple en un cisaillement pur et une rotation (Mal & Singh 1991). Indépendamment de la déformation de la bulle, cela conduit à l'évolution suivante de  $\alpha_B$  :

$$\delta\alpha_B = \delta\sigma_{12} / (2G) \quad (5.26)$$

L'évolution prédite de  $\alpha_B$  avec  $\sigma_{12}$  (cf. Figure 5.2-6 b) est en bon accord avec le résultat d'une simulation numérique montré sur la Figure 5.2-7: la pente de l'évolution linéaire correspond quantitativement à la prédiction de l'équation (5.26) et l'amplitude du saut de  $\alpha_B$  vaut  $90^\circ$ , également en accord avec notre prédiction. La contrainte macroscopique à laquelle le saut se produit varie de bulle en bulle car elle est fonction de la contrainte locale dans la mousse qui existe en l'absence de contrainte appliquée.

---

<sup>12</sup> Rappelons que l'ellipse de Lamé est une figure géométrique constituée de l'ensemble des extrémités des vecteurs contraintes  $\sigma_{ij} n_j$  lorsque le vecteur unitaire  $\mathbf{n}$  prend toutes les directions.

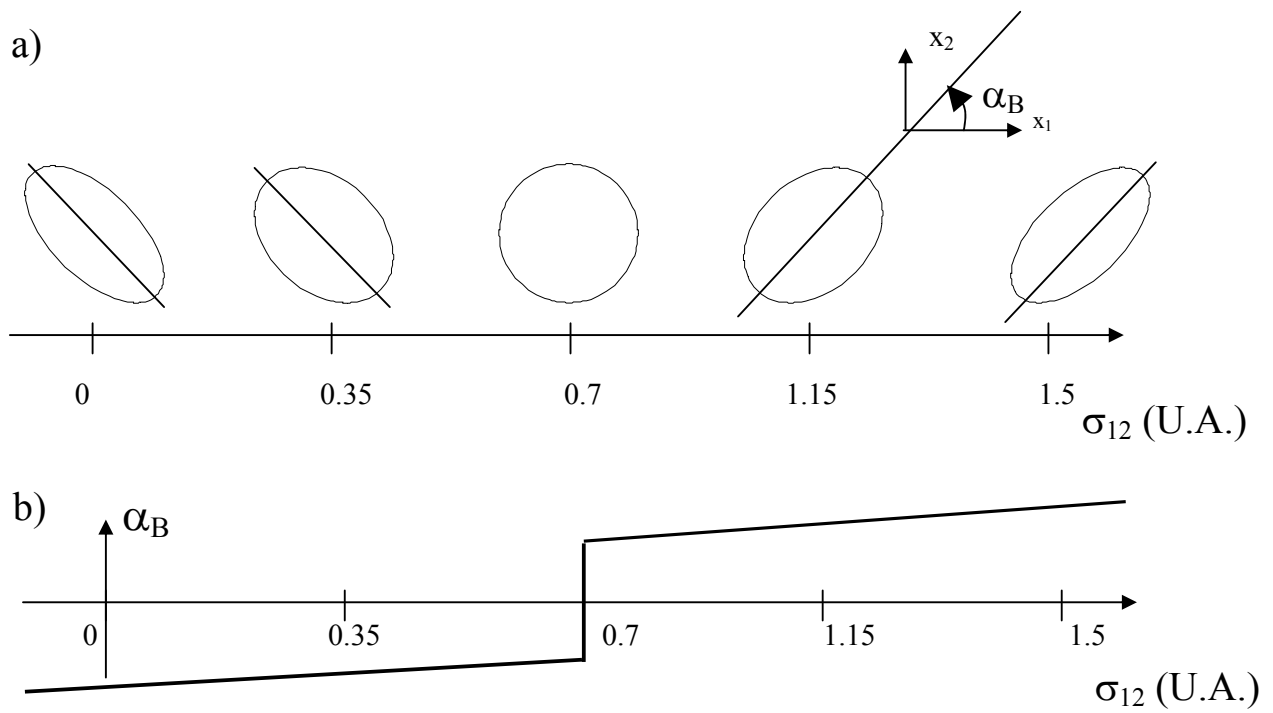


Figure 5.2-6 a) Suite d'ellipses de Lamé qui représentent la contrainte locale  $s_{ij}$  en fonction de la contrainte appliquée indiquée en abscisse. Le trait continu superposé aux ellipses indique la direction du vecteur propre de  $s$  dont la valeur propre est la plus grande. Cette direction intervient aussi dans la définition de l'angle  $\alpha_B$ , rappelée dans la figure. b) Représentation schématique de la variation de  $\alpha_B$  en fonction de la contrainte appliquée.

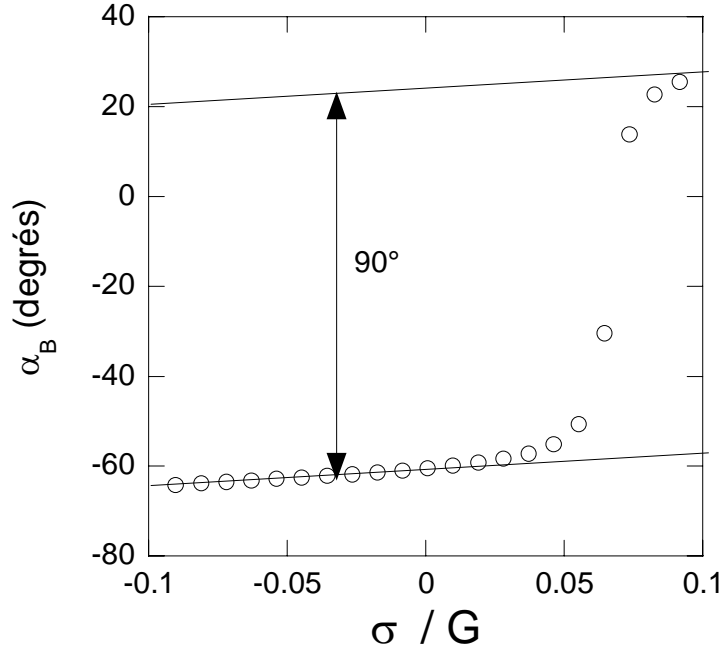


Figure 5.2-7 Evolution de l'angle  $\alpha_B$  qui caractérise la contrainte d'une bulle de valence 4 au sein d'une mousse de 400 bulles, en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée, normée par  $G$ . La contrainte est largement inférieure à la contrainte seuil. Les deux droites ont la pente prédite par Eq.(5.26), leur ordonnée est ajustée aux données.

Bien que le comportement représenté sur la Figure 5.2-7 soit celui que nous avons observé le plus fréquemment, nous avons aussi trouvé quelques bulles de valence 4 qui présentent un comportement plus complexe. Nos simulations suggèrent qu'il est dû à des réarrangements qui se produisent à des positions voisines pour des contraintes appliquées elles aussi voisines.

Notre prochain objectif est une description statistique de toutes les bulles de valence 4 susceptibles de participer aux processus  $T_{24}$ . Nous avons choisi une représentation qui distingue les bulles selon le signe de l'angle  $\alpha_B$  et selon l'intensité de l'anisotropie de leur état de contrainte. Nous caractérisons cette anisotropie en valeur absolue par la grandeur adimensionnée  $|s_1 - s_2| / (s_1 + s_2)$ . Sur la Figure 5.2-8, nous montrons la distribution de la

grandeur  $\left| \frac{s_1 - s_2}{s_1 + s_2} \right| \frac{\alpha_B}{|\alpha_B|}$ , évaluée sur les bulles à valence 4 de 10 échantillons, pour trois

contraintes macroscopiques appliquées. Comme le montre l'équation (5.21) et la définition de l'angle  $\alpha_B$ , les bulles pour lesquelles ce paramètre est positif, représentées à droite de la ligne séparatrice verticale dans ce diagramme, conduiront à un pas de déformation positif lors d'un



T2<sub>4</sub>, et celles à gauche à un pas négatif. De plus, les bulles sont d'autant plus symétriques que le paramètre évoqué est petit en valeur absolue et que la position dans la Figure 5.2-8 est proche de la ligne séparatrice verticale.

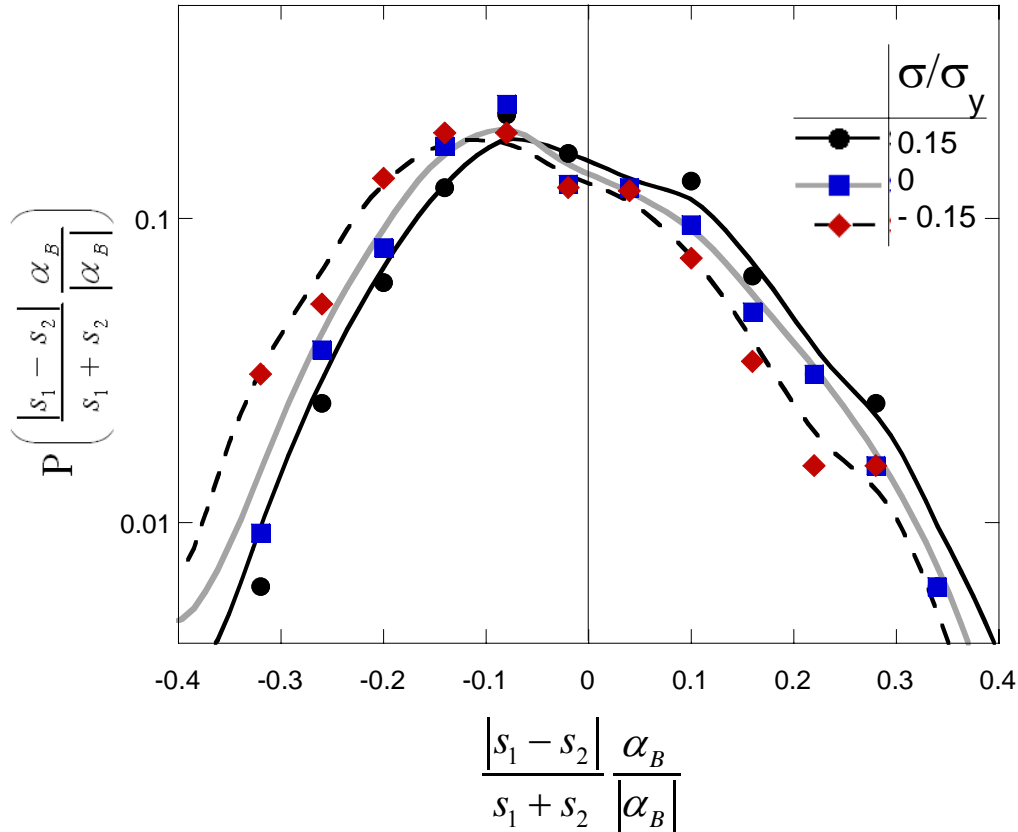
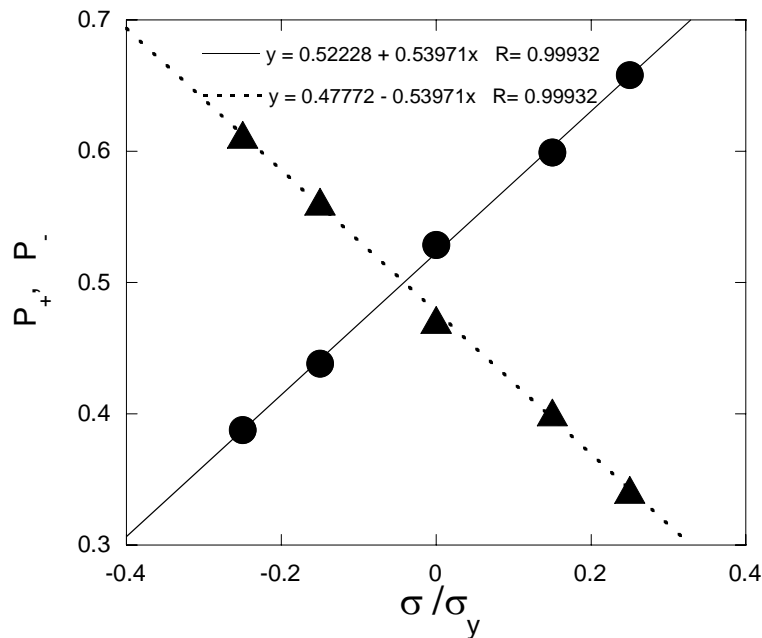


Figure 5.2-8 Distribution de l'asymétrie des bulles de valence 4 contenus dans 10 échantillons de 400 bulles, pour les 3 contraintes appliquées indiquées. Les 3 lignes continues sont des guides pour les yeux.

Les résultats des simulations représentées sur la Figure 5.2-8 montrent que l'application d'une contrainte de cisaillement macroscopique  $\sigma$  conduit à une translation de la distribution représentée, dans la direction correspondant au signe de  $\sigma$ . L'expression (5.25) permet de décrire ce phénomène quantitativement. L'écoulement résulte des bulles dont le paramètre  $\frac{|s_1 - s_2|}{s_1 + s_2} \frac{\alpha_B}{|\alpha_B|}$  change de signe sous l'effet de la contrainte appliquée. Dans la représentation de la Figure 5.2-8, ceci correspond à un transfert d'une partie de la distribution à travers la ligne verticale qui sépare les domaines où  $\alpha_B$  est positif ou négatif. La Figure

5.2-9 compare les fractions  $P_+$  et  $P_-$  de bulle de valence 4 avec  $\alpha_B$  positif ou négatif. En accord avec la discussion ci-dessus, on constate une variation linéaire de ces deux quantités avec la contrainte appliquée. Notons que les aires sous les courbes de la *Figure 5.2-8*, à droite et à gauche de la ligne verticale sont respectivement égales à  $P_+$  et  $P_-$ . Ce résultat met en évidence la relation  $P_+ - P_- = \chi \sigma$  utilisée dans le chapitre 5.2.3.



*Figure 5.2-9 Probabilités que l'angle  $\alpha_B$  qui caractérise la contrainte locale d'une bulle à 4 côtés soit positif (symbole : cercle, notation  $P_+$ ) ou négatif (symbole : triangle, notation  $P_-$ ), en fonction de la contrainte de cisaillement.*

La Figure 5.2-10 montre en détail la distribution des angles  $\alpha$  (égaux à  $\alpha_B$ ) obtenues dans nos simulations pour deux contraintes fixes. L'aire sous les courbes pour  $\alpha_B > 0$  et  $\alpha_B < 0$  correspond aux grandeurs  $P_+$  et  $P_-$ . Pour expliquer l'allure sinusoïdale des données, notons que le mode de déformation dominant, illustré sur la Figure 5.2-5b), est sollicité par la différence des contraintes normales  $\sigma_{11}^L - \sigma_{22}^L$ . Eq.(5.25) permet d'écrire:

$$\sigma_{11}^L - \sigma_{22}^L = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \cos(2\alpha_B) + 2\sigma_{12} \sin(2\alpha_B) \quad (5.27)$$

Nous allons négliger le premier terme de cette expression, car la différences des contraintes normales macroscopiques  $\sigma_{11} - \sigma_{22}$  est très faible comparée à la contrainte de cisaillement  $\sigma_{12}$  tant que  $\sigma_{12}$  est bien inférieure à la contrainte seuil (Labiauxse 2004). Le couplage linéaire entre les évolutions de  $\sigma_{ij}$  et  $s_{ij}$  nous permet d'écrire

$$\delta s_1 - \delta s_2 \cong \delta \sigma_{11}^L - \delta \sigma_{22}^L \cong 2\delta \sigma_{12} \sin(2\alpha_B) \quad (5.28)$$

Par conséquent, l'application d'une contrainte  $\delta \sigma_{12}$  à une mousse désordonnée dont les bulles sont déformées d'une manière statistiquement isotrope modifie l'anisotropie de la contrainte locale proportionnellement à  $\sin(2\alpha_B)$ . Plus cette modification est importante, plus elle est susceptible de faire basculer le signe de  $\alpha_B$  de bulles presque symétriques dans le sens de l'allongement induit par la contrainte locale. Ceci explique l'allure sinusoïdale des données présentées sur la Figure 5.2-10

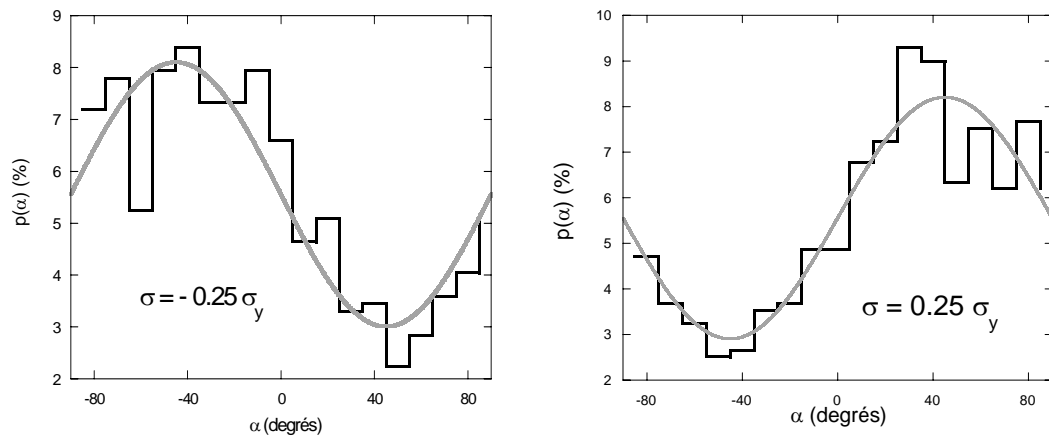
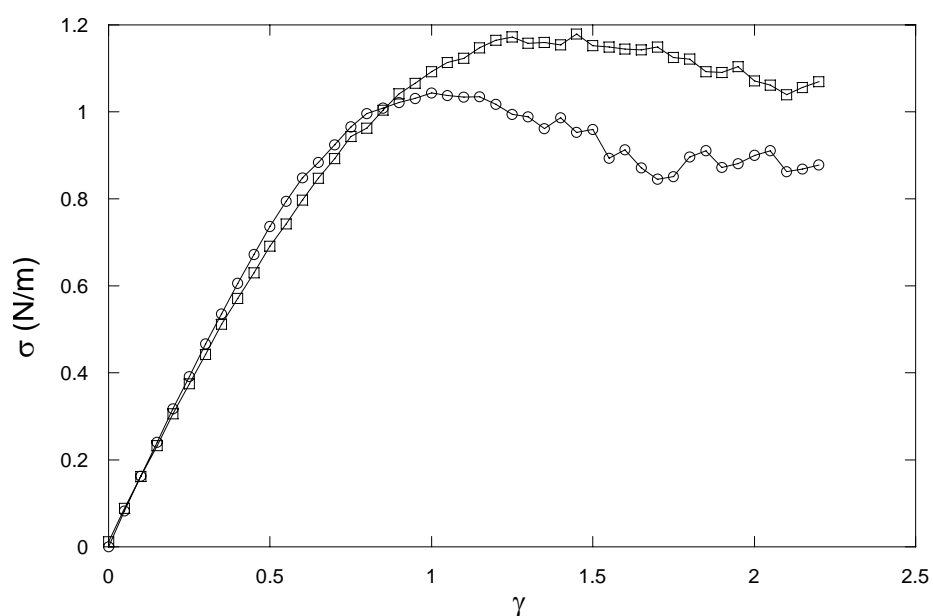


Figure 5.2-10 Distribution des angles  $\alpha$  qui caractérisent la direction des films créés lors d'un T1 dans 10 échantillons de 400 bulles pendant un fluage. Les contraintes appliquées sont indiquées dans chacun des graphes.

## 5.3 Contrainte seuil et écoulement plastique

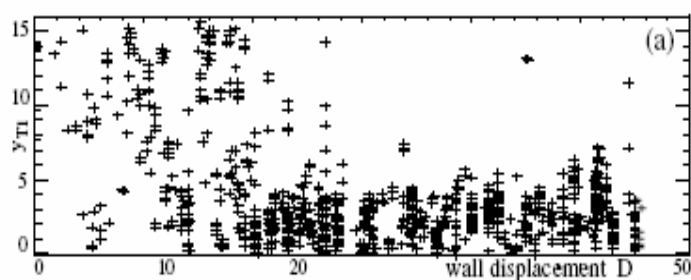
La *Figure 5.3-1* montre l'évolution de la contrainte  $\sigma$  en fonction d'une déformation imposée  $\gamma$  pour des mousses polydisperses et monodisperses. Les caractéristiques détaillées des structures sont précisées au paragraphe 3.2.2. Aux faibles déformations, la montée linéaire de  $\sigma$  avec  $\gamma$  met en évidence un régime élastique, et au-delà d'un maximum de  $\sigma$  que nous identifions avec la contrainte seuil, il y a un domaine d'écoulement plastique où  $\sigma$  varie peu avec  $\gamma$ .



*Figure 5.3-1* Contrainte de cisaillement  $\sigma$ , en fonction de la déformation imposée, moyennée sur 10 structures de 400 bulles monodisperses (carrés) et polydisperses (cercles).

Plusieurs auteurs ont étudié l'homogénéité de l'écoulement plastique des mousses 2D: Une expérience de cisaillement quasi-statique dans une cellule Hele-Shaw en géométrie Couette cylindrique a mis en évidence un écoulement localisé dans un voisinage très proche du cylindre intérieur (Debregeas et al 2001). Cependant, des expériences avec des radeaux de bulles, toujours en géométrie Couette cylindrique, montrent un écoulement beaucoup moins hétérogène (Lauridsen et al 2004) présenté dans le chapitre 2. Des expériences de cisaillement simple d'un radeau de bulles n'ont mis en évidence aucune localisation, sauf si l'échantillon est couvert par une plaque rigide ce qui introduit de la friction visqueuse (Wang et al 2006).

Les simulations numériques montrent elles aussi des résultats contrastés : celles réalisées dans le cadre du modèle des bulles (cf. paragraphe 2.4) montrent un écoulement statistiquement homogène en cisaillement simple quel que soit le taux de cisaillement. Par contre, des simulations quasi statiques fondées sur la minimisation des interfaces montrent qu'un cisaillement simple entre des parois planes induit une localisation de l'écoulement proche d'une de ces parois (cf. *Figure 5.3-2*). Les auteurs n'utilisent pas le code Surface Evolver car ils estiment que ses algorithmes pourraient supprimer artificiellement la localisation des écoulements (Kabla & Debrégeas 2003). Cependant, d'autres simulations en géométrie de cisaillement simple qui utilisent le code Surface Evolver (Cox et al 2004) ont montré une localisation beaucoup plus forte que celle observée par Kabla et al.. Elle apparaît de manière symétrique, sur les deux parois de l'échantillon (cf. *Figure 5.3-3*).



*Figure 5.3-2 Répartition spatiale des T1 induit par un cisaillement simple. L'ordonnée est la coordonnée des T1 perpendiculaire à la direction de l'écoulement, mesurée à partir de la paroi en mouvement. L'abscisse indique le déplacement de cette paroi qui induit le cisaillement. (Kabla & Debrégeas 2003)*

Ces divers résultats suggèrent que la localisation des écoulements dans les mousses n'est pas un phénomène universel, et qu'elle pourrait dépendre entre autres des caractéristiques de l'échantillon, de la géométrie d'écoulement, de la précision du algorithme et de la nature des parois qui peuvent être plus ou moins rugueuses. Nous avons limité notre étude au cisaillement simple qui conduit déjà à une phénoménologie très riche.

Nos simulations de mousses polydisperses illustrées sur la *Figure 5.3-4* montrent, en accord avec celles de Cox et Weaire, que les algorithmes de Surface Evolver ne suppriment pas la formation d'écoulements localisés. Comme nos conditions aux limites sont périodiques, nos simulations indiquent par ailleurs qu'une paroi n'est pas indispensable pour déclencher la localisation. Cependant, l'ensemble de nos 10 simulations pour des mousses polydisperses

(dont 8 présentées en annexe) montre une localisation qui se déclenche de façon statistique, à des déformations qui peuvent être largement supérieures au seuil d'écoulement. Ce résultat rappelle des données expérimentales obtenues pour des mousses sèches 3D (Rouyer et al 2003). La bande de cisaillement apparaît dans nos simulations à une position aléatoire comme on l'attend en l'absence de parois.

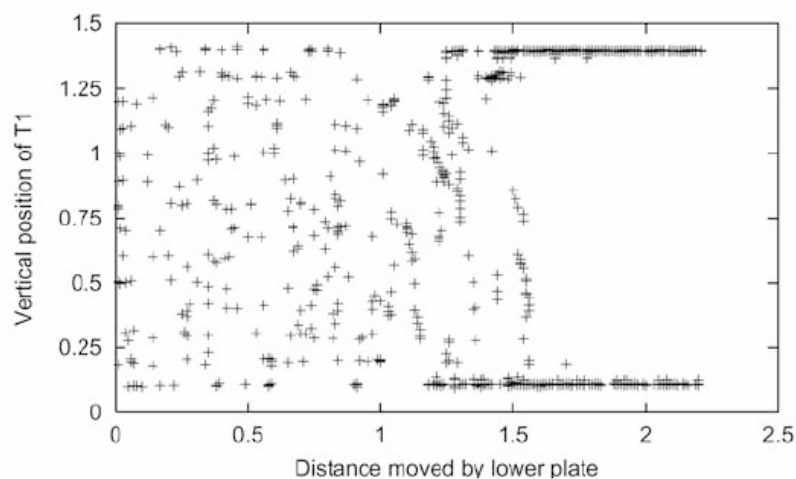


Figure 5.3-3 Répartition spatiale des  $T1$  induit par un cisaillement simple. L'ordonnée est la coordonnée des  $T1$  perpendiculaire à la direction de l'écoulement, mesurée à partir de la paroi en mouvement. L'abscisse indique le déplacement de cette paroi qui induit le cisaillement. (Cox et al 2004).

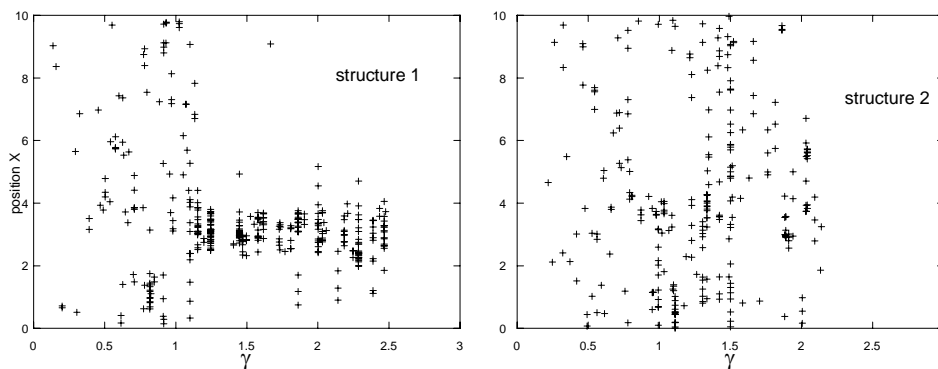


Figure 5.3-4 Répartition spatiale des  $T1$  induit par un cisaillement simple. L'ordonnée est la coordonnée des  $T1$  perpendiculaire à la direction de l'écoulement, l'abscisse indique le cisaillement. Les échantillons sont initialement du type Voronoi relaxé polydisperse. Voir l'annexe 2 pour les résultats des autres échantillons.

La Figure 5.2-5 représente des résultats d'une simulation de cisaillement simple pour une mousse monodisperse. Qualitativement, on ne constate aucune différence comparée à la Figure 5.2-4.

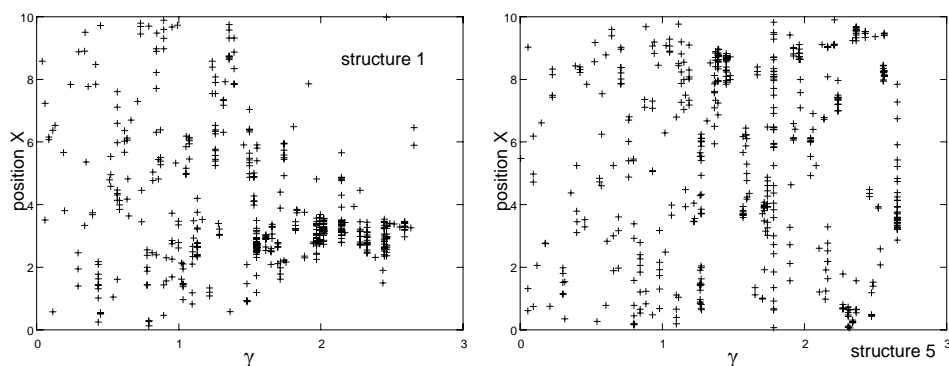


Figure 5.3-5 Répartition spatiale des T1 induit par un cisaillement simple. L'ordonnée est la coordonnée des T1 perpendiculaire à la direction de l'écoulement, l'abscisse indique le cisaillement. Les échantillons sont initialement du type Voronoi relaxé monodisperse. Voir l'annexe 2 pour les résultats des autres échantillons.

Pour caractériser la localisation des écoulements d'une façon plus quantitative, nous étudions la distribution des distances entre deux T1 successifs, notée  $d$ . Si dans un échantillon de taille infinie,  $\rho$  est le nombre de processus T1 se produisant par unité d'aire à des positions aléatoires, un calcul simple prédit la distribution normée suivante de  $d$  :

$$p(d) = 4\pi d \exp(-\pi \rho d^2) \quad (5.29)$$

Les conditions aux limites périodiques compliquent cette distribution considérablement, car la distance qui sépare deux points situés à des extrémités opposées de la cellule élémentaire est très faible, compte tenu des conditions aux limites. Nous évaluons  $p(d)$  dans ce cas par simulation numérique en dispersant aléatoirement des points dans la cellule élémentaire périodique et en évaluant la distribution des distances  $d$  entre points successifs, compte tenu des conditions aux limites périodiques.

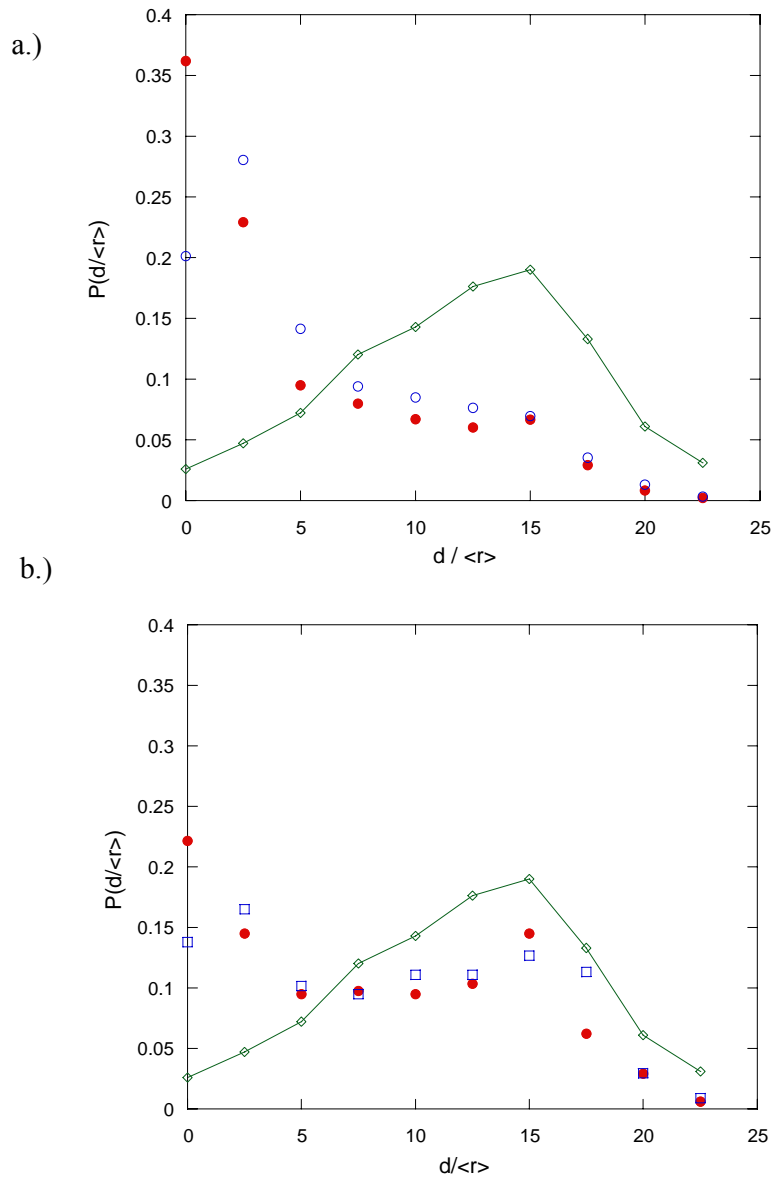


Figure 5.3-6 a) Distribution normée des distances  $d$  entre T1 successifs lors d'une déformation plastique, pour  $1.5 < \gamma < 2$ . Les distances sont normées par le rayon moyen des bulles  $\langle r \rangle$ . Symboles pleins : mousse monodisperse, symboles vides : mousses polydisperses, ligne continue : comportement attendu si les T1 étaient dispersés aléatoirement dans la cellule élémentaire, compte tenu des conditions aux limites périodiques. b) Distribution des distances  $d$  entre T1 successifs lors d'une déformation plastique, pour  $0 < \gamma < 0.8$ . Le seuil d'écoulement des échantillons est proche de 1.



Sur la *Figure 5.3-6a*, nous comparons la distribution  $p(d)$  attendue pour une dispersion aléatoire de points dans la cellule élémentaire à celle obtenue dans nos simulations pour des déformations supérieures à 1.5. Dans ce régime l'écoulement est localisé dans la majorité des échantillons. On constate que les résultats pour les mousses polydisperses et monodisperses sont très proches : les distances faibles entre T1 successifs sont beaucoup plus nombreuses que dans le cas aléatoire. De manière remarquable, la même tendance est déjà présente aux déformations inférieures à 0.8 où des graphes du type *Figure 5.3-2* et *Figure 5.3-5* ne donnent aucune indication d'un écoulement localisé. Tout se passe comme si dans ce régime, les T1 étaient groupés en « avalanches » qui se déclenchent indépendamment les unes des autres.

Comme nous venons de le constater, l'application d'une déformation croissante au delà du seuil d'écoulement conduit à un l'écoulement de la mousse qui a initialement tendance à être statistiquement homogène. Pour des déformations encore plus grandes un mode d'écoulement localisé s'établit. Cela soulève la question si la relation, discutée au paragraphe 5.2.3, qui relie les chutes de contrainte  $\delta\sigma$ , l'orientation du film créée lors du réarrangement  $\alpha$ , sa longueur  $\lambda$  et l'aire de la cellule élémentaire  $A$  est valable dans les deux cas :

$$\delta\sigma \cong T\lambda \sin(2\alpha) / A \quad (5.30)$$

La *Figure 5.2-7*, montre qu'elle est bien valable dans la mesure où les chutes de contrainte lors des écoulements plastiques statistiquement homogènes ou localisés suivent en moyenne la même loi Eq. (5.30).

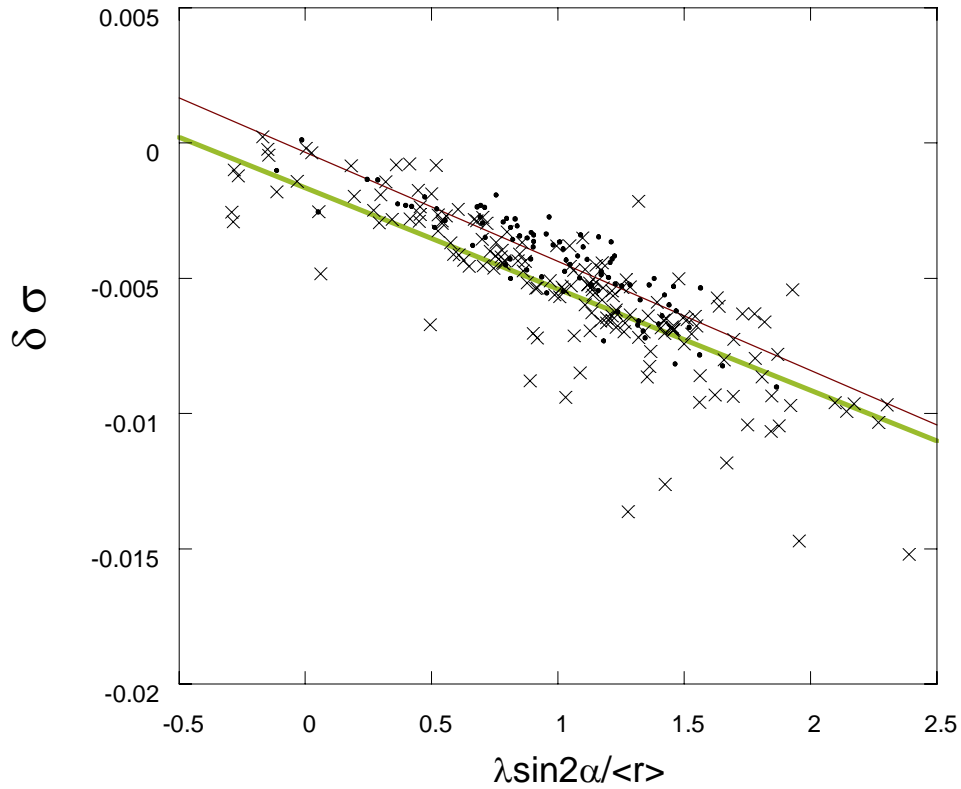


Figure 5.3-7 Variation des chutes de contrainte liés aux T1 pendant un écoulement plastique, en fonction des paramètres caractéristiques du réarrangement expliqués dans le texte. Les points correspondent à une déformation allant jusqu'au seuil d'écoulement où les réarrangements sont dispersés aléatoirement ( $0 < \gamma < 1$ , cf. Figure 5.3-8 a)), les croix à l'écoulement localisé pour des déformations bien au-delà du seuil d'écoulement ( $1.5 < \gamma < 2$ , cf. Figure 5.3-8 b)). Les lignes continues sont des droites de régression calculées pour chacun des deux ensembles de données.  $\langle r \rangle$  est le rayon moyen des bulles, défini tel que  $\pi \langle r \rangle^2$  soit égal à leur aire moyenne. Les données sont obtenues pour 10 échantillons, initialement du type Voronoï relaxé.

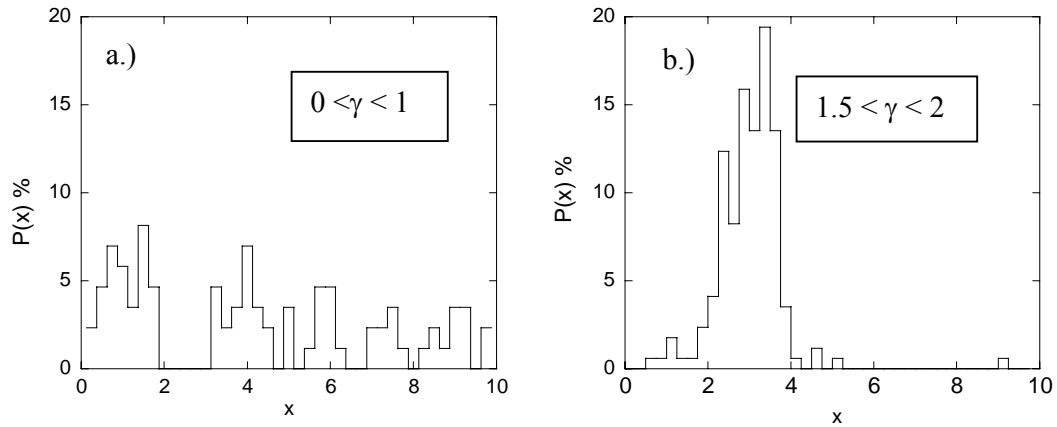


Figure 5.3-8 Répartition spatiale des T1 induit par un cisaillement simple. Les gammes de  $\gamma$  respectives sont indiquées sur les graphes a) et b). L'abscisse indique la coordonnée des T1 perpendiculaire à la direction de l'écoulement, mesurée à partir d'une des limites de la cellule élémentaire. L'ordonnée représente la distribution des coordonnées des T1. Chacune échantillon est initialement du type Voronoï relaxé et comporte 400 bulles polydisperse.

## **6 Elasticité et structure**

## 6.1 Introduction

---

Depuis les premiers travaux de Derjaguin en 1933 (Derjaguin 1933), de nombreux auteurs ont étudié le lien entre l'élasticité et la microstructure des mousses et émulsions concentrées (Buzza & Cates 1994; Doi & Ohta 1991; Khan & Armstrong 1986; Kraynik & Reinelt 1996; Princen 1983; Stamenovic 1991). La loi de Princen (cf. paragraphe 2.3) lie le module de cisaillement  $G$  à un rayon moyen des bulles et à la tension de surface. Cependant, les données expérimentales en 3D ne suivent cette loi que de manière approximative (Höhler & Cohen-Addad 2005) et l'influence du désordre d'une mousse sur son élasticité est loin d'être comprise physiquement. Ceci motive notre étude en 2D présentée ici.

Rappelons que le module de cisaillement  $G$  d'une mousse sèche 2D constituée d'hexagones identiques d'arête  $a$  s'écrit (Weaire & Hutzler 1999) :

$$G = \frac{T}{2\sqrt{3} a} = 0.262 \frac{T}{r} \quad (6.1)$$

$r$  est le rayon moyen, défini tel que l'aire de chaque hexagone soit égale à  $\pi r^2$ . A partir de ce résultat exact, une loi semi-empirique pour les mousses polydisperses sèches en 3D a été proposée (Kraynik *et al* 2000; Princen & Kiss 1986):

$$G = 0.25 \frac{T}{R_{32}} \quad (6.2)$$

où  $R_{32}$  est le rayon moyen de Sauter (cf. paragraphe 2.2). En analogie avec le rayon moyen de Sauter  $R_{32}$  défini en 3D, nous introduisons le rayon moyen  $R_{21}$  :

$$R_{21} = \frac{\langle A / \pi \rangle}{\langle \sqrt{A / \pi} \rangle} \quad (6.3)$$

Les crochets représentent une moyenne sur la distribution des aires des bulles  $A$ . En remplaçant dans Eq. (6.1)  $T/r$  par l'expression  $T/R_{21}$  qui gouverne l'énergie interfaciale par unité d'aire on obtient :

$$G = 0.262 \frac{T}{R_{21}} \quad (6.4)$$

Jusqu'à présent la loi de Princen n'a pas été comparée de manière quantitative aux modules simulés ou mesurés des mousses 2D polydisperses. Seul le cas des mousses polydisperses

composées uniquement de bulles hexagonales (cf. Figure 6.1-1) a été discuté dans la littérature, et ceci par une analyse théorique (Khan & Armstrong 1987; Kraynik et al 1991) et expérimentalement (Asipauskas, Aubouy, Glazier, Graner, Jiang 2003). Elle montre qu'à rayon moyen des bulles hexagonales donné, le module de cisaillement est totalement indépendant de la polydispersité. Ceci suggère qu'il faudrait remplacer  $R_{21}$  dans Eq.(6.4) par la moyenne arithmétique des rayons de bulles  $\langle r \rangle$ .

$$G = 0.262 \frac{T}{\langle r \rangle} \quad (6.5)$$

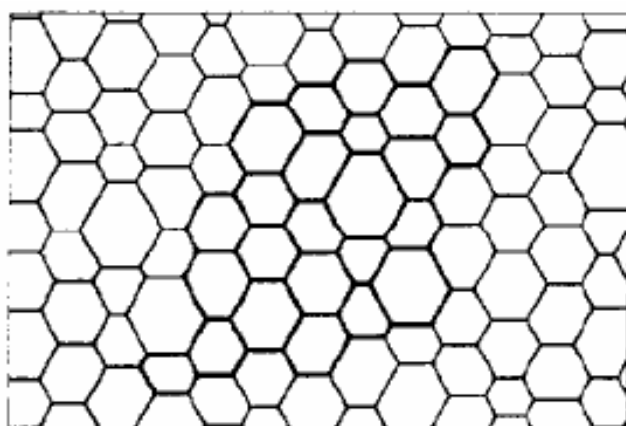


Figure 6.1-1 Exemple d'une mousse 2D polydisperse composée uniquement de bulles hexagonales (Kraynik et al 1991).

La Figure 6.1-2 montre cependant que Eq. (6.4) prédit le module de cisaillement d'une mousse Voronoi relaxée nettement mieux que Eq. (6.5). Par ailleurs, l'évolution de  $G$  en fonction de  $\langle r \rangle$  ou de  $R_{21}$  au cours du mûrissement dévie nettement des prédictions respectives de Eq (6.4) et Eq. (6.5). Enfin, la Figure 6.1-2 montre aussi que l'élasticité pour une valeur donnée de  $R_{21}$  varie en fonction de l'histoire rhéologique.

Bien que les adaptations de la loi de Princen aux mousses 2D (Eq. (6.4) ou Eq. (6.5)) soient valables en première approximation, ces résultats indiquent que pour prédire l'élasticité d'une mousse précisément, des propriétés autres que celles décrites par la tension de surface et la distribution de taille de bulles ( $R_{21}$  ou  $\langle r \rangle$ ) doivent être prises en compte. Dans la suite nous présenterons un nouveau modèle de l'élasticité des mousses 2D basé sur ces résultats ainsi que notre étude de la déformation à l'échelle des films.

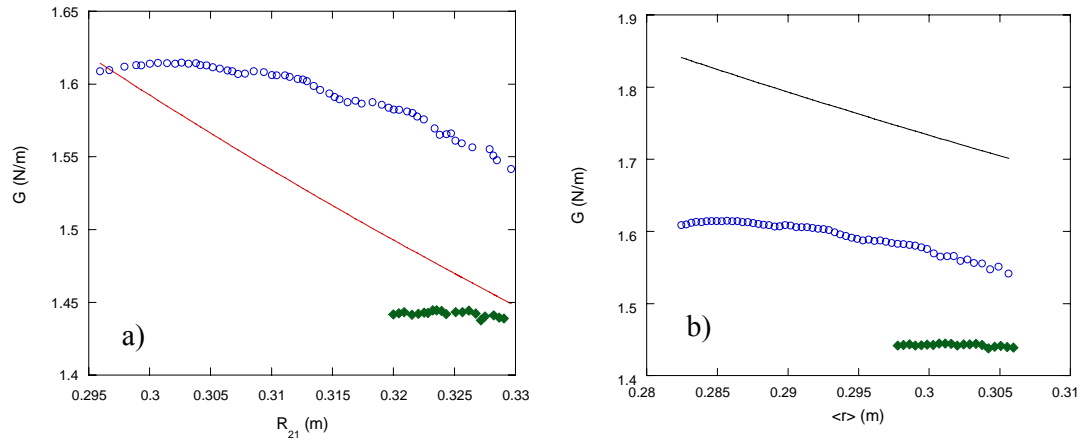


Figure 6.1-2 Evolution du module de cisaillement  $G$  en fonction des rayons moyen  $R_{21}$ , défini par Eq.(6.3) (partie a) et de la moyenne arithmétique des rayons  $R1$  (partie b). Les échantillons sont initialement du type Voronoi relaxé (400 bulles). Les données correspondant aux cercles montrent l'élasticité d'une mousse en cours de mûrissement. Les losanges correspondent à une mousse qui a mûri jusqu'à ce que  $R_{21}$  atteigne une valeur de 0.32, puis qui a subi un écoulement transitoire de 200%. Le module  $G$  caractérise la réponse élastique linéaire à une déformation dans la direction de cet écoulement. Chaque symbole représente une moyenne sur 10 échantillons. La ligne montre la prédiction Eq. (6.4) (partie a) et Eq. (6.5) (partie b).

## 6.2 Elasticité et structure

---

Nous proposons un nouveau modèle de l'élasticité linéaire des mousses qui ressemble à celui de Derjaguin (Derjaguin 1933) et de Doi et Ohta (Doi & Ohta 1991), mais dont les prédictions sont plus quantitatives, grâce aux résultats du paragraphe 4.1.2 : nous utiliserons l'expression Eq. (4.6) de l'allongement  $\delta L$  d'un film de savon induit par un cisaillement macroscopique  $\delta\gamma$ . Rappelons que cette variation dépend d'une part de l'angle moyen entre le film et la direction perpendiculaire au cisaillement, noté  $\theta$ , et d'autre part de la plus faible des valences des deux bulles que le film sépare, notée  $z$  :

$$\delta L / L = \delta\gamma m(z) \sin(2\theta) \quad (6.6)$$

$L$  désigne la longueur du film avant la déformation. Le point de départ de notre calcul est l'expression de la contrainte interfaciale de cisaillement, obtenue en intégrant le long de tous les films de la mousse (cf. paragraphe 3.3.1).

$$\sigma = \frac{T}{A} \int t_1 t_2 dl \quad (6.7)$$

Nous négligeons la courbure des films et exprimons le vecteur tangent en fonction de  $\theta$  :  $\mathbf{t} = (\cos\theta, \sin\theta)$ . Eq.(6.7) peut s'écrire comme une somme des contributions dues à chacun des films, distinguées par un indice  $i$  :

$$\sigma = \frac{T}{2A} \sum_i \sin(2\theta_i) L_i \quad (6.8)$$

La variation de contrainte  $\delta\sigma$  qu'induit une déformation de cisaillement  $\delta\gamma$  s'exprime selon Eq.(6.8) :

$$\delta\sigma = \frac{T}{2A} \sum_i \sin(2\theta_i) \delta L_i + \frac{T}{A} \sum_i \cos(2\theta_i) L_i \delta\theta_i \quad (6.9)$$

$\delta\theta_i$  est l'évolution de  $\theta_i$  due à la déformation  $\delta\gamma$ . Dans une mousse constituée d'hexagones identiques, nous obtenons :

$$\delta\theta_i = \delta\gamma/2 \quad (6.10)$$

quelle que soit l'orientation  $\theta_i$  du film. Ces résultats suggèrent fortement que Eq. (6.10) est valable en moyenne dans une mousse désordonnée. Dans la mesure où  $\theta_i$  est distribué aléatoirement et où  $\delta\theta_i$  est indépendant de  $\theta_i$ , le terme proportionnel à  $\delta\theta_i$  s'annule. En rassemblant les Eq. (6.6), Eq. (6.9) et (6.10) on obtient:



$$\delta\sigma = \frac{T\delta\gamma}{2A} \sum_i \sin^2(2\theta_i) m(z_i) L_i \quad (6.11)$$

En moyennant sur l'ensemble des films, nous obtenons :

$$G = \frac{\delta\sigma}{\delta\gamma} = \frac{TN}{2A} \langle \sin^2(2\theta) m(z) L \rangle \quad (6.12)$$

soit, en supposant qu'il n'y a pas de corrélation entre  $\theta$  et  $m(z)L$  et que  $\theta$  est distribué aléatoirement :

$$G = \frac{TN}{4A} \langle m(z) L \rangle \quad (6.13)$$

On peut exprimer ce résultat en faisant apparaître l'énergie interfaciale par unité de surface de la mousse, notée  $E$ , et qui vaut  $NT \langle L_i \rangle / A$  :

$$G = \frac{E \langle m(z_i) L_i \rangle}{4 \langle L_i \rangle} \quad (6.14)$$

Pour valider notre prédiction, considérons d'abord une mousse ordonnée composée de bulles hexagonales identiques. Alors,  $z = 6$ , et on a  $m(6) = 1$  (cf paragraphe 4.1.2). L'Eq (6.14) devient :

$$G = \frac{E}{4} \quad (6.15)$$

Cette relation est en effet exacte, puisque l'énergie interfaciale par bulle hexagonale vaut  $3aT$ , que l'aire par bulle vaut  $3\sqrt{3}a^2/2$  et que  $G$  est donné par Eq. (6.1). Etudions aussi le rapport  $E/G$  des mousses Voronoi relaxées qui évoluent par mûrissement en référence aux travaux précédents (Kraynik et al 2004, Graner et al 2001). La Figure 6.2-1 montre que la densité de l'énergie interfaciale  $E$  suit à 5 % près la prédiction Eq. (6.15), valable pour les mousses hexagonales. Nos simulations pour une mousse Voronoi relaxé de 400 bulles montrent que  $\langle m(z_i) L_i \rangle / \langle L_i \rangle = 0.88$ , ce qui implique  $E/G = 4.5$ . Ce résultat prédit correctement que le paramètre  $E/G$  d'une mousse Voronoi relaxée est plus grand que celui d'une mousse hexagonale, mais l'écart est surestimé, probablement à cause de la forme très simplifiée de la fonction  $m(z)$  utilisée dans le calcul.

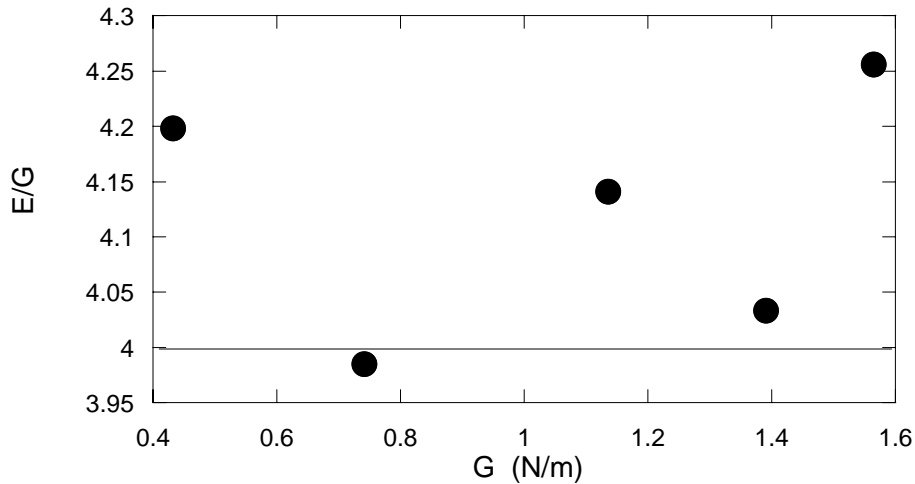


Figure 6.2-1 Rapport entre la densité d'énergie interfaciale  $E$  en l'absence de déformation et le module de cisaillement  $G$ , en fonction de  $G$ . Les 10 échantillons du type Voronoi relaxé utilisé dans les simulations ont été ramollis par un mûrissement préalable. La ligne horizontale correspond au rapport prédit pour une mousse hexagonale.

Considérons maintenant l'élasticité des mousses polydisperses du type Voronoi relaxé qui mûrissent. On constate une très bonne corrélation linéaire entre  $G$  obtenu par les simulations et la prédiction de notre modèle Eq. (6.13). Pour qu'il soit en parfait accord avec les simulations, il faudrait ajouter à sa prédiction un facteur 1.07, probablement dû à la forme simplifiée de la fonction  $m(z) = (z-3)/3$  (cf. paragraphe 4.1.2). Les prédictions de l'équation Eq.(6.4) sont en très bon accord avec les simulations. Notons cependant que ce modèle fait des prédictions erronées pour l'élasticité des mousses polydisperses composées uniquement d'hexagones alors que notre modèle Eq. (6.13) décrit leur comportement exactement. L'accord entre les simulations et Eq. (6.5) est mauvais, ce qui souligne que la polydispersité et/ou le désordre topologique doivent impérativement être pris en compte pour prédire l'élasticité d'une mousse de façon quantitative.

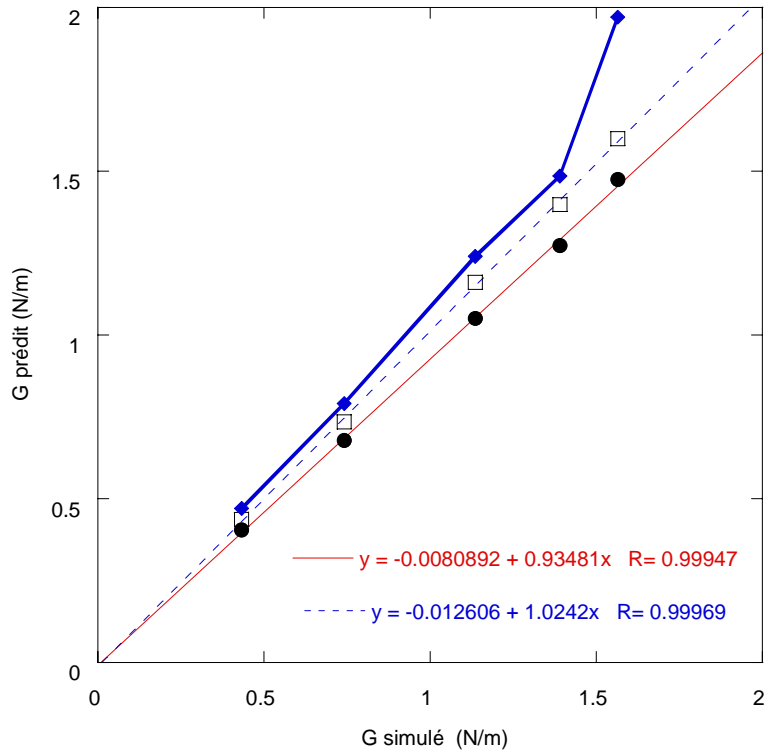


Figure 6.2-2 Comparaison entre le module de cisaillement prédit par Eq.(6.12) (disques) par Eq.(6.4) (carrés) et par Eq.(6.5) (losanges). Les échantillons sont initialement de type Voronoi relaxé (ce qui correspond à l'élasticité la plus grande sur le graphe), puis ils mûrissent. Les points résultent de moyennes sur 10 échantillons. Les droites et équations correspondantes représentent des droites de régression.

La Figure 6.2-3 montre à haute résolution que notre modèle est capable de prédire précisément l'influence du désordre topologique sur l'élasticité. En effet, comme l'indique la Figure 6.2-4, le désordre topologique des échantillons mesuré par le paramètre  $\mu_2$  évolue beaucoup au cours de la simulation.

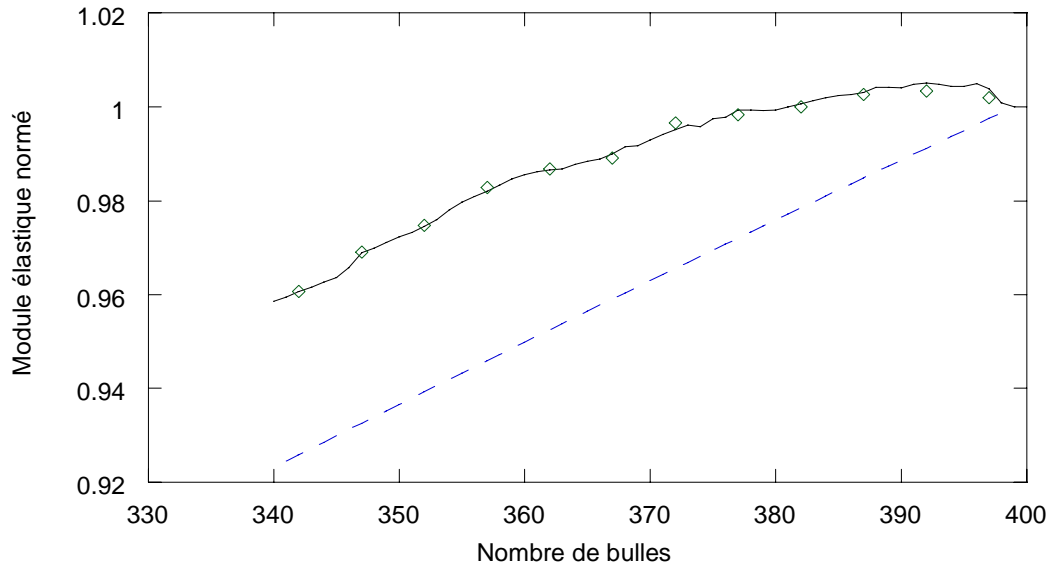


Figure 6.2-3 Evolution du module élastique  $G$  moyen de 10 structures en fonction du nombre de bulles, au cours d'un fluage sous une contrainte de  $0.25 \text{ N/m}$ . Le module est normé par sa valeur au début de la simulation où les structures sont du type Voronoi relaxé et contiennent 400 bulles polydisperses. La courbe pointillée est proportionnelle à la racine carrée du nombre de bulles. La courbe continue indique la prédiction de notre modèle (Eq(6.12)) et les symboles représentent le résultat de nos simulations.

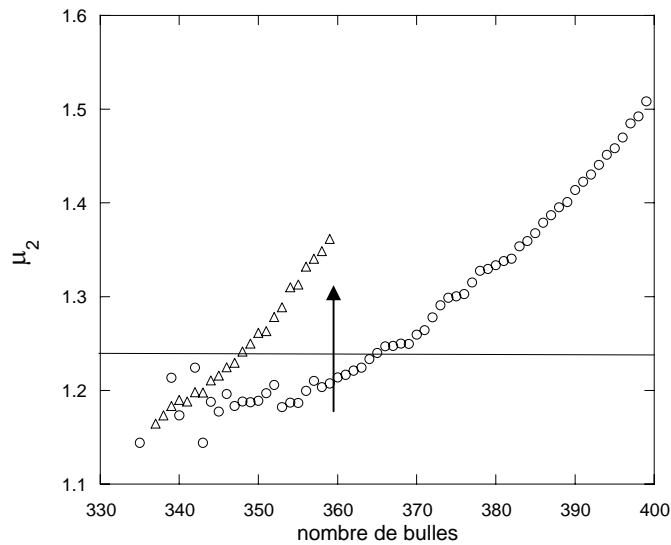


Figure 6.2-4 Evolution de  $\mu_2$  en fonction du nombre de bulles, évaluée pour 10 mousses de structure initiale Voronoi relaxée (400 bulles). Les cercles représentent  $\mu_2$  tandis que les triangles représentent  $\mu_2$  suite à un cisaillement de 200%, discuté au paragraphe 6.3 et représenté symboliquement par une flèche. La ligne horizontale représente selon (Rutenberg & McCurdy 2006) la valeur de  $\mu_2$  dans l'état statistiquement autosimilaire.

En conclusion, nous constatons que nos résultats numériques sont en bon accord avec notre modèle qui prédit l'élasticité des mousses en fonction de leur structure à l'échelle des films ainsi que le lien entre densité de l'énergie interfaciale au repos et élasticité. Nos résultats montrent que pour expliquer le comportement élastique des mousses, il est indispensable de prendre en compte leur désordre topologique.

## 6.3 Effet de mémoire

La simulation rhéologique présentée au paragraphe 6.2, montre que l'élasticité linéaire d'une mousse est ramollie suite à un écoulement transitoire. La distribution de tailles de bulles n'étant pas modifiée au cours de la simulation, ce résultat est en contradiction avec la loi de Princen et ses dérivées (Eq. (6.4)) Nous avons mis en évidence ce phénomène par des simulations, illustrées sur la Figure 6.3-1. Nous imposons à l'échantillon une contrainte de 0.25 N/m ce qui induit un fluage<sup>13</sup>. Puis, nous arrêtons le mûrissement, imposons de manière quasistatique un cisaillement de 200% et relaxons la structure afin d'obtenir une contrainte de cisaillement nulle. Pendant cette perturbation de la structure, une soixantaine de T1 ont lieu. Ensuite, nous redémarrons le mûrissement, imposons à nouveau une contrainte de 0.25 N/m et le fluage continue. Avant la perturbation, le module de cisaillement est décrit par une courbe en accord avec celle représentée sur la Figure 6.2-3. L'écoulement transitoire induit un ramollissement d'environ 10% de la mousse. Par la suite, l'évolution de l'élasticité au cours du mûrissement est très lente. Notons que ces observations sont en bon accord qualitatif avec les expériences en 3D présentées au paragraphe 2.2.4.

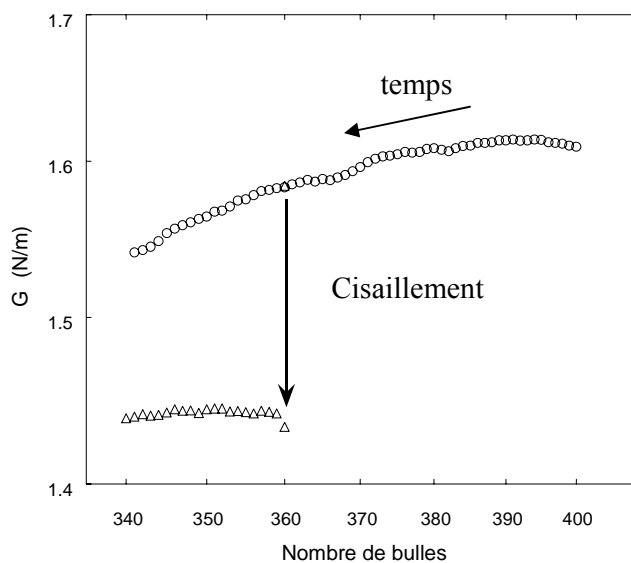


Figure 6.3-1 Evolution du module élastique  $G$  en fonction du nombre de bulles au cours du mûrissement. Cercles : fluage sous une contrainte de 0.25 N/m. Triangles : Fluage modifié suite à un écoulement transitoire de 200% imposé lorsque la structure ne contient plus que 360 bulles (cf. texte). Les mousses sont initialement du type Voronoï relaxé (400 bulles). Les modules sont obtenus par des moyennes sur 10 structures.

<sup>13</sup> Les résultats ne dépendent pas de la valeur de la contrainte imposée lors du fluage.

Pour expliquer physiquement le ramollissement observé, nous avons cherché à le corréler à l'évolution de la microstructure de l'échantillon. La Figure 6.2-4 montre que la réduction de  $G$  suite à l'écoulement transitoire est accompagnée par une forte augmentation du désordre topologique, mesuré par le paramètre  $\mu_2$ . Ceci fait penser à une correction à la loi de Princen qui s'exprimerait en fonction de  $\mu_2$ . Une analyse plus approfondie permet cependant d'exclure cette hypothèse : lorsque le mûrissement a réduit le nombre de bulles à 340, la valeur de  $\mu_2$  rejoint celle d'une mousse qui n'aurait évolué que par fluage. Or, les modules de cisaillement de ces deux mousses sont très différents. Par ailleurs, l'Eq (6.14) suggère que le ramollissement pourrait être lié à une réduction de l'énergie interfaciale de la mousse. Les données représentées sur la Figure 6.3-2 montrent qu'il n'en est rien : les mousses après et avant écoulement de 200% ont la même densité d'énergie.

Par conséquent, ni la modification du désordre topologique ni la densité d'énergie sont à l'origine de l'effet de mémoire. Nous montrons au paragraphe suivant que suite à un écoulement, l'élasticité d'une mousse désordonnée n'est plus isotrope et qu'il est nécessaire de prendre en compte cette anisotropie pour expliquer l'effet de mémoire.

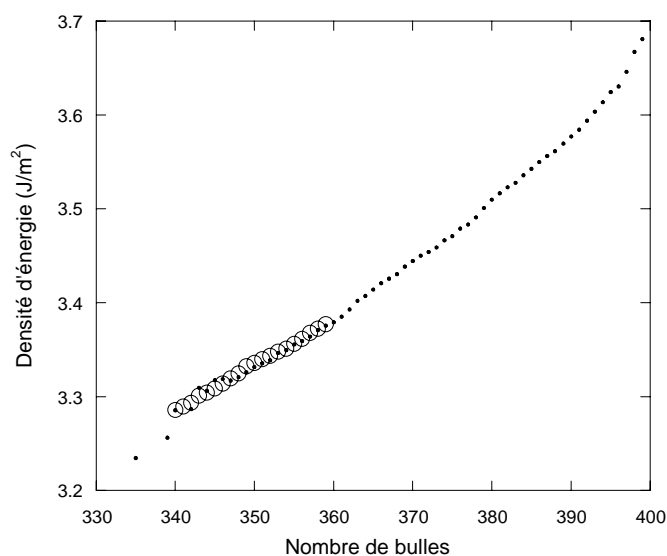


Figure 6.3-2 Evolution de la densité d'énergie au cours du mûrissement. Les points représentent l'énergie pendant un fluage à une contrainte de 0.25 N/m, et les cercles vides représentent l'énergie observée lorsqu'un cisaillement de 200% est appliqué à l'échantillon dès que le nombre de bulles a atteint la valeur 360. Les données sont obtenues pour 10 mousses, initialement de structure Voronoi relaxé, avec 400 bulles.

## 6.4 Elasticité anisotrope

---

Les modélisations du comportement rhéologique des mousses désordonnées sont basées sur l'hypothèse selon laquelle l'élasticité est toujours statistiquement isotrope (Derjaguin 1933; Doi & Ohta 1991; Höhler et al 2004; Stamenovic 1991). Toutefois, cette hypothèse n'a jamais été vérifiée (Asipauskas Aubouy Glazier Graner Jiang 2003). A l'aide de nos simulations, nous avons étudié si un écoulement peut induire une anisotropie du module de cisaillement  $G$ . Nous avons déterminé les contraintes induites par une déformation largement inférieure au seuil d'écoulement, orientée soit dans la direction  $x$ , soit dans la direction  $y$ . Les modules obtenus sont respectivement notés  $G_x$  et  $G_y$ <sup>14</sup>. Les calculs ont été réalisés au cours d'une simulation de mûrissement d'une part, et au cours d'un fluage avec ou sans écoulement transitoire de 200% imposé dans la direction  $y$  d'autre part. La

*Figure 6.4-1* montre l'évolution des modules élastiques obtenus. Initialement, l'élasticité est bien isotrope. Dans le cas du mûrissement, l'élasticité reste quasiment isotrope. Nous attribuons la faible différence entre  $G_x$  et  $G_y$  aux fluctuations statistiques. Lorsqu'on applique une contrainte, on remarque une anisotropie de l'élasticité, caractérisée par la différence entre  $G_x$  et  $G_y$ , qui croît progressivement au cours du fluage. La petite anisotropie qui apparaît dès l'application de la contrainte est due aux 3 T1 que celle-ci induit en moyenne et qui rendent légèrement anisotrope la structure. Suite à l'écoulement transitoire, l'anisotropie devient très forte. Notons qu'il y a un ramollissement dans la direction du cisaillement ( $y$ ) et un durcissement dans la direction normale. Nos simulations montrent un effet nouveau qui crée de fortes déviations à la loi de Princen dans une direction donnée: une mousse désordonnée peut présenter une élasticité anisotrope vraisemblablement corrélée à une anisotropie structurale statistique. Cette propriété est à l'origine de l'effet de mémoire rhéologique. Et en effet, si l'on moyenne  $G_x$  et  $G_y$ , l'effet de mémoire est considérablement réduit (cf. *Figure 6.4-2*).

---

<sup>14</sup>  $G_y$  est donc identique au module  $G$  considéré jusqu'à présent.



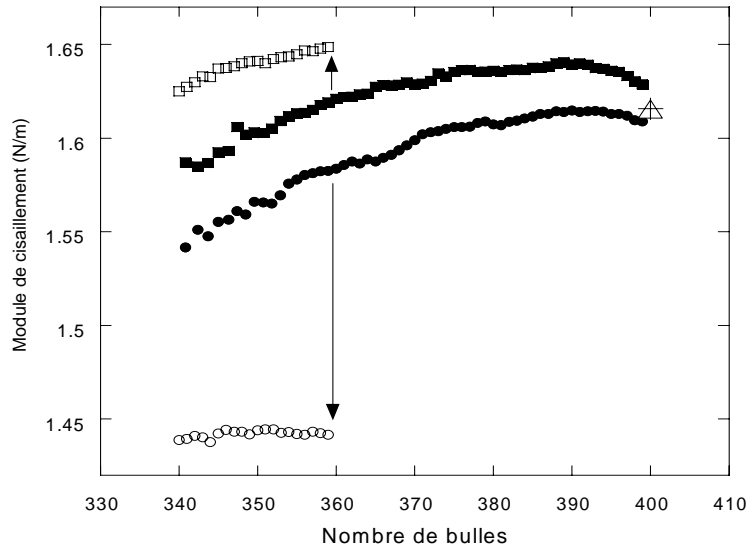


Figure 6.4-1 Modules  $G_x$  (symboles carrés) et  $G_y$  (symboles cercles) en fonction du nombre de bulles au cours du mûrissement. Les symboles pleins correspondent à des simulations de fluage sous une contrainte  $\sigma = 0.25 \text{ N/m}$ . Les symboles vides correspondent à un fluage ( $\sigma = 0.25 \text{ N/m}$ ) suivi d'un écoulement transitoire de 200% quand le nombre de bulles atteint 360. L'effet de cet écoulement sur  $G_x$  et  $G_y$  est représenté symboliquement par les deux flèches. La croix et le triangle indiquées pour le nombre de bulles initial 400 correspondent à  $G_x$  et  $G_y$  avant l'application de la contrainte.

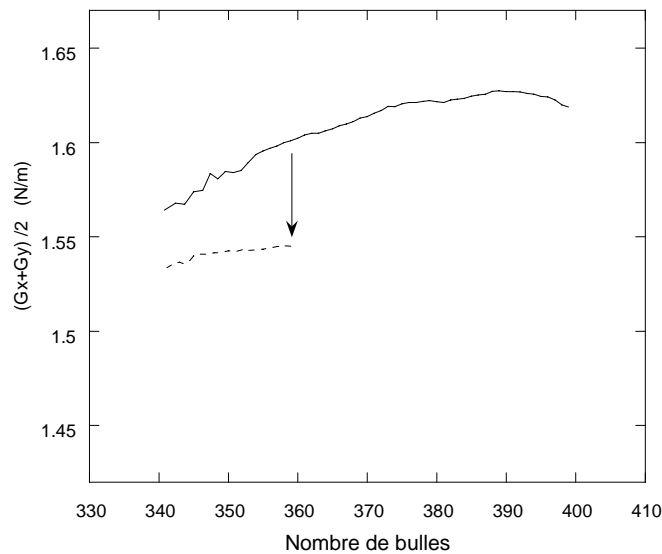


Figure 6.4-2 Evolution du module moyen  $(G_x + G_y)/2$  au cours du mûrissement. Les symboles pleins correspondent à des simulations de fluage ( $\sigma = 0.25 \text{ N/m}$ ). Les symboles vides correspondent à des simulations de fluage ( $\sigma = 0.25 \text{ N/m}$ ) avec un écoulement transitoire de 200% appliqué à 360 bulles dont l'effet est indiqué symboliquement par la flèche. Les données sont moyennées sur 10 échantillons du type Voronoi relaxé polydisperse..

## Conclusion

Dans cette thèse, nous avons étudié par des simulations numériques et des modélisations analytiques la rhéologie quasistatique des mousses sèches 2D. Nous avons mis au point un algorithme basé sur le code de minimisation de surface Surface Evolver et sur une discrétisation de la structure par des éléments finis en forme d'arcs de cercle. Ce modèle permet de simuler le comportement rhéologique et le vieillissement **simultané** sous déformation aussi bien que contrainte imposées.

Un premier fil conducteur de ce travail a été le couplage entre les échelles macroscopique, mésoscopique et locale. Nous avons montré que l'allongement d'un film individuel sous l'effet d'une déformation macroscopique suit une nouvelle loi empirique en fonction de l'orientation du film et de la topologie des bulles dans son voisinage. A partir de ce couplage entre les échelles, nous avons modélisé l'élasticité des mousses et montré que la loi de Princen constitue une bonne première approximation du module de cisaillement des mousses 2D. De plus, nous avons mis en évidence des déviations à cette loi qui s'expliquent par l'effet de la topologie locale.

Par ailleurs, nos simulations montrent comment l'écoulement macroscopique des mousses résulte de réarrangements intermittents de type T1 et de leur microstructure. Chaque T1 est accompagné par un saut de déformation macroscopique, déterminé par l'orientation et la longueur du film créé lors du T1. Nous avons mis en évidence empiriquement une nouvelle loi quantitative qui gouverne cette relation et qui est valable pour des écoulements de fluage viscoélastique aussi bien que pour des écoulements plastiques, dans une large gamme de contraintes et déformations. Nous expliquons ce résultat en montrant analytiquement que le couplage micro-macro observé signifie que les T1 agissent comme des dipôles de force au sein d'un milieu continu élastique. Plusieurs auteurs avaient prédit théoriquement que le champ lointain élastique d'un changement de structure plastique local peut toujours être représenté de cette façon, en analogie avec les multipôles de charges bien connus dans l'électromagnétisme. Par un argument dimensionnel, nous prédisons correctement le lien entre d'une part le dipôle de forces équivalent à un T1 à l'échelle mésoscopique et d'autre part le changement de la microstructure lors d'un T1 en termes de longueur et d'orientation du film créé.

Nous avons aussi étudié la distribution spatiale des T1 induits par une déformation quasistatique imposée. Aux grandes déformations, nous observons systématiquement une organisation des T1 en bandes de cisaillement. Dans les simulations de mousses 2D en écoulement publiées dans la littérature, les bandes de cisaillement sont toujours localisées aux parois de la cellule de simulation. Les bandes que nous observons donc en l'absence de parois suggèrent que la localisation est un phénomène intrinsèque aux mousses 2D sèches. Par ailleurs, nous avons montré que les bandes n'apparaissent souvent qu'à des déformations bien au-delà du seuil d'écoulement. Aux petites déformations, nous n'observons pas de bande de cisaillement, mais néanmoins les T1 successifs sont fortement corrélés spatialement.

Un second fil conducteur de cette thèse est le couplage entre rhéologie et vieillissement des mousses. Ce travail a été stimulé par des expériences de fluage de mousses 3D soumises à des contraintes largement inférieures au seuil d'écoulement en cours de mûrissement. Elles avaient mis en évidence une relation linéaire entre taux de déformation, taux de T1 induits par le mûrissement et contrainte appliquée. Nos simulations reproduisent cette loi tout en révélant son origine physique ainsi que la dynamique des T1 qui suit une statistique de Poisson. A l'issue d'un T1 induit par le mûrissement, la nouvelle structure d'équilibre ne peut être qu'une parmi deux configurations possibles associées à des déformations uniaxiales dans des directions orthogonales. Une contrainte macroscopique imposée introduit un biais qui favorise l'une de ces deux possibilités et ceci conduit en moyenne au fluage observé à l'échelle macroscopique. A l'aide de la représentation mésoscopique dipolaire des T1, nous avons établi une loi de comportement analytique qui décrit ce phénomène quantitativement. Cette description méso-macro rappelle le modèle STZ des milieux amorphes dans la mesure où une zone mésoscopique peut basculer entre deux configurations discrètes. Cependant, la dynamique intrinsèque due au mûrissement et les contraintes géométriques et topologiques propres aux mousses ne sont représentées dans aucun des modèles génériques de la rhéologie des milieux complexes existants. Ceci ouvre la perspective de développer un modèle rhéologique mésoscopique adapté aux mousses qui fait la synthèse entre les résultats obtenus ici et les idées des modèles SGR et STZ.

Nos simulations permettent aussi de comprendre un effet de mémoire rhéologique qui a été mis en évidence expérimentalement et qui semble défier la loi de Princen généralisée. Une mousse en cours de mûrissement est ramollie suite à un écoulement transitoire sans être rajeunie pour autant puisque la dynamique des réarrangements est ralentie. Nos simulations reproduisent bien un tel ramollissement pour une déformation dans la direction de

l'écoulement, mais elles mettent aussi en évidence une forte anisotropie de l'élasticité: la mousse durcit dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. La moyenne sur les deux directions du module élastique varie peu suite à l'écoulement transitoire, si bien que la loi de Princen décrit en bonne approximation l'élasticité moyenne. Notons que cette anisotropie est inaccessible à la rhéométrie conventionnelle qui ne détecte que le module dans la direction de l'écoulement.

Nous avons donc montré comment l'écoulement, la dynamique viscoélastique lente et la mémoire rhéologique des mousses à l'échelle macroscopique s'expliquent par des processus à l'échelle des films et bulles et comment ils sont couplés à une dynamique intrinsèque de vieillissement qui n'est pas d'origine thermique. Ce travail souligne la pertinence d'une approche mésoscopique qui représente les réarrangements par des multipôles élastiques. Cet aspect situe la rhéologie des mousses dans le contexte d'une large classe de fluides complexes.

# **Annexes**

## Annexe 1 Mécanique des milieux continus élastiques bidimensionnels

Dans cette annexe, nous présentons quelques relations élémentaires de la mécanique des milieux continus 2D élastiques que nous n'avons pas trouvées explicitement dans la littérature. Il faut distinguer les véritables systèmes 2D des milieux 3D dans un état de contrainte et déformation plane (Mal & Singh 1991), ce qui signifie que ces grandeurs sont invariantes dans une direction de l'espace que nous noterons  $z$ . A titre d'exemple, notons que dans un milieu 2D, incompressible, l'aire d'un élément de surface  $dx dy$  doit rester invariant lors d'une déformation, alors qu'une variation de l'aire  $dx dy$  d'un élément de volume 3D soumis à une déformation plane peut être compensée par une variation de sa dimension dans la direction  $z$ . Pour la même raison, le coefficient de Poisson d'un matériau 2D incompressible ne vaut pas  $\frac{1}{2}$ , comme en 3D, mais 1. Dans la suite nous revisiterons les résultats principaux de la mécanique des milieux continus et présenterons les expressions qui s'appliquent en 2D et qui diffèrent légèrement de celles en 3D.

Décomposons tout d'abord la déformation d'un milieu continu en un cisaillement pur et une compression, soit :

$$\varepsilon_{ik} = \left( \varepsilon_{ik} - \frac{1}{2} \delta_{ik} \varepsilon_{ll} \right) + \frac{1}{2} \delta_{ik} \varepsilon_{ll} \quad (6.16)$$

$\delta_{ik}$  est le symbole de Kronecker. La densité de l'énergie libre élastique  $F_e$  s'écrit en fonction de ces deux contributions de la manière suivante (Landau 1986).

$$F_e = G \left( \varepsilon_{ik} - \frac{1}{2} \delta_{ik} \varepsilon_{ll} \right)^2 + \frac{K}{2} \varepsilon_{ll}^2 \quad (6.17)$$

Les constantes  $K$  et  $G$  représentent resp (Landau 1986). Le module de Young  $Y$  est défini comme  $2\mu(1+\nu)$ ,  $\nu$  est le coefficient de Poisson.

$$\sigma_{ik} = \frac{Y}{1+\nu} \left[ \frac{\nu}{1-\nu} \varepsilon_{ll} \delta_{ik} + \varepsilon_{ik} \right] \quad (6.18)$$

Cette relation, appelée loi de Hooke, peut être aussi être exprimée d'une manière inverse :

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1+\nu}{Y} \sigma_{ik} - \delta_{ik} \frac{\nu}{Y} \sigma_{ii} \quad (6.19)$$

L'association de la loi de Hooke, de l'expression du tenseur de déformation en fonction du champ de déplacement noté  $U$  :

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{du_i}{dx_k} + \frac{du_k}{dx_i} \right) \quad (6.20)$$

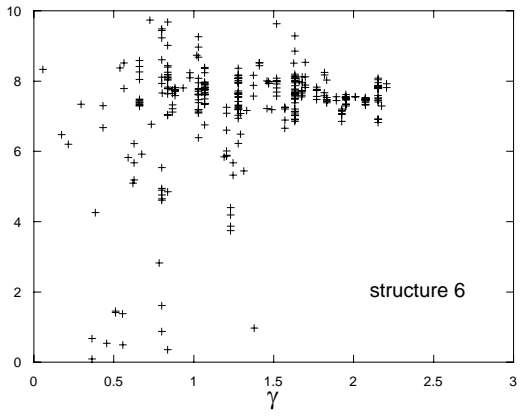
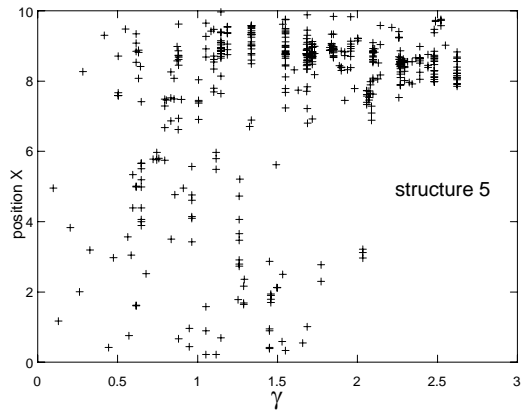
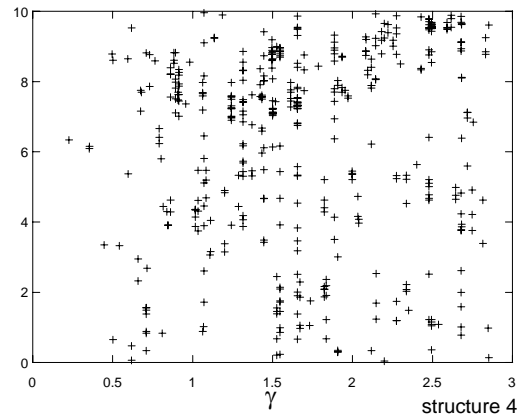
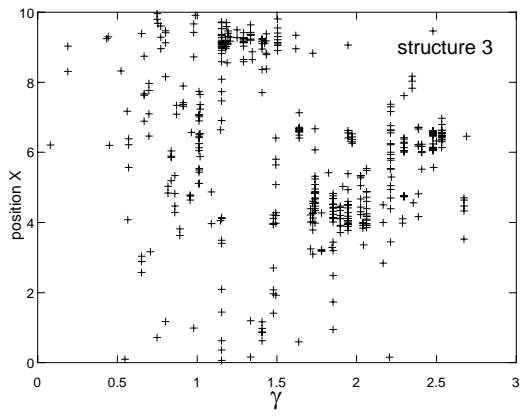
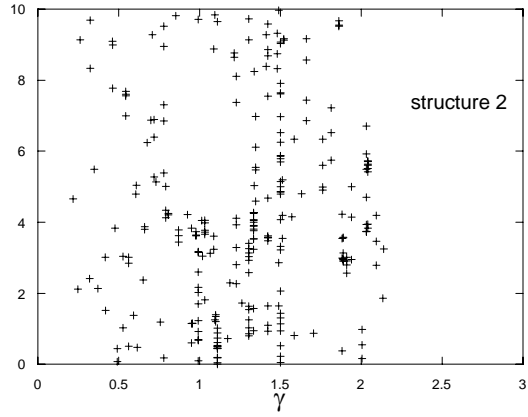
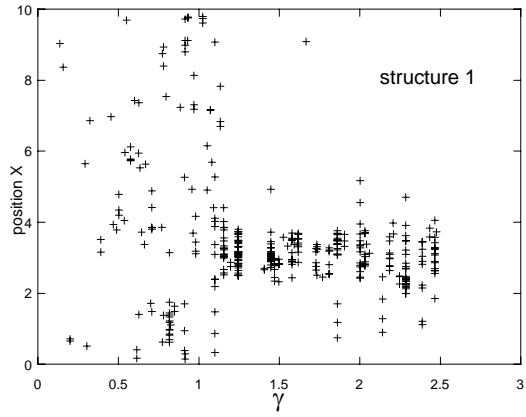
et de l'équation d'équilibre en présence d'une densité de forces agissant en volume  $f$

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = -f_k \quad (6.21)$$

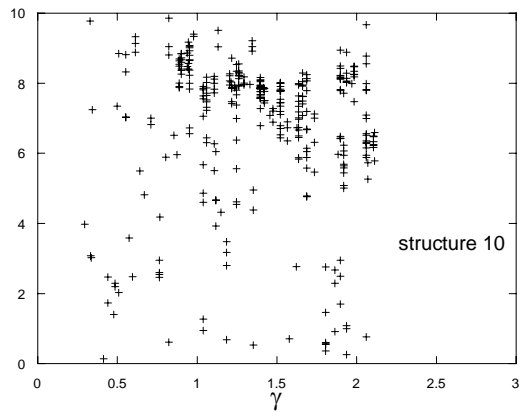
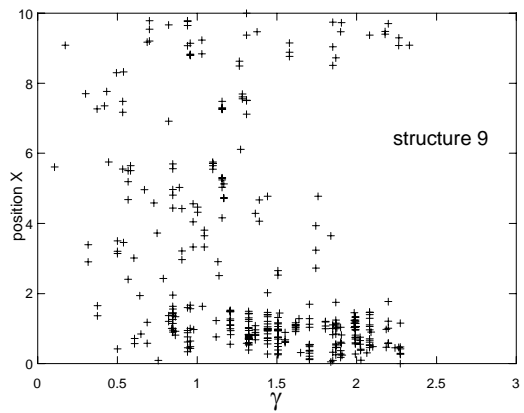
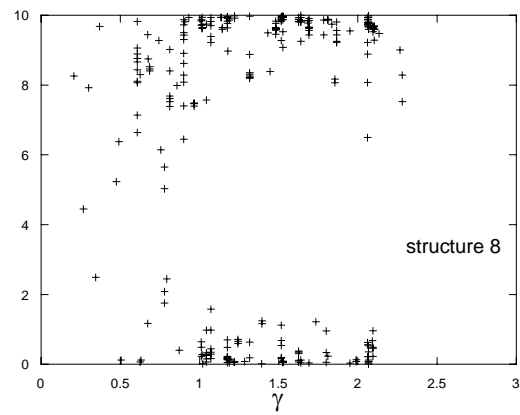
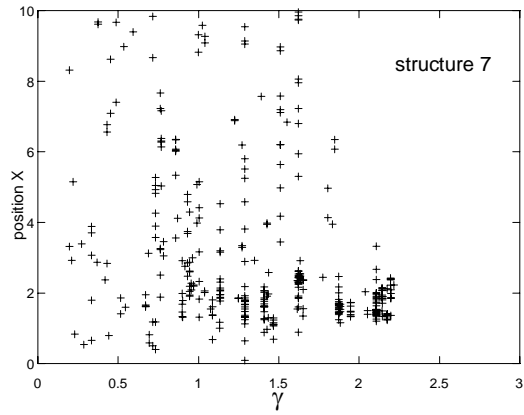
conduit à la forme bidimensionnelle de la loi fondamentale de l'élastostatique des milieux linéaires, appelée loi de Navier :

$$\frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = -\frac{2(1+\nu)}{Y} f_i \quad (6.22)$$

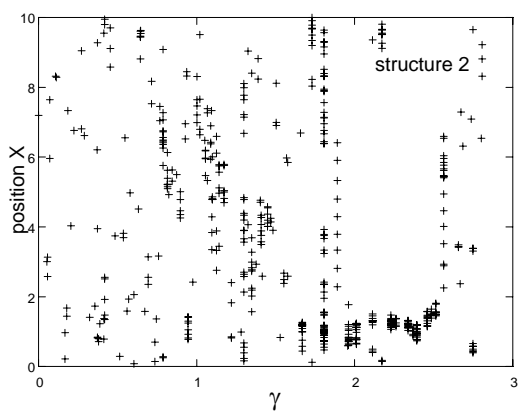
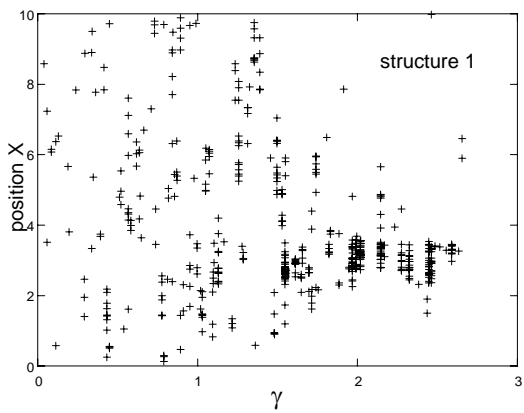
## Annexe 2 Répartition spatiale des T1

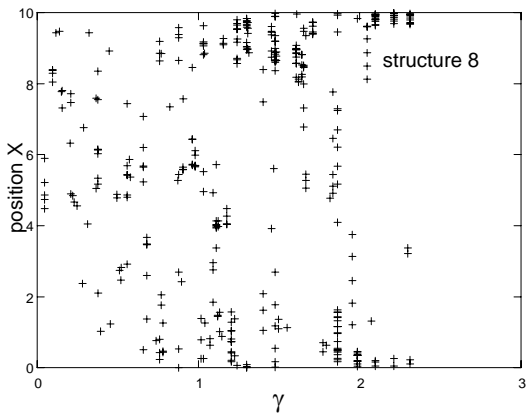
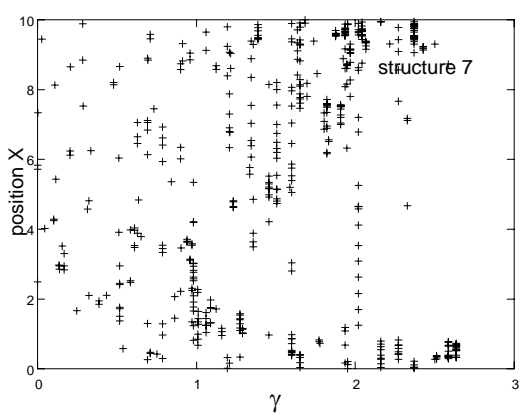
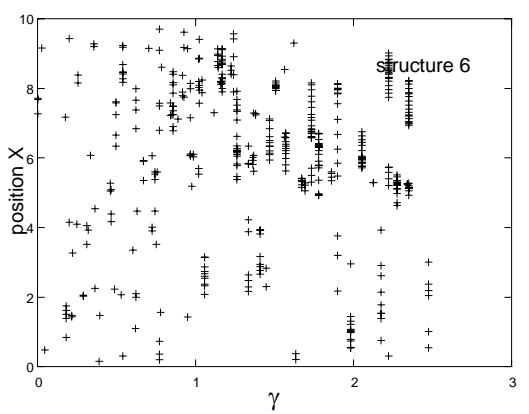
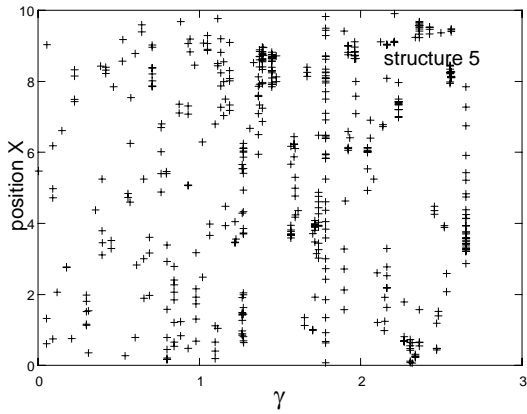
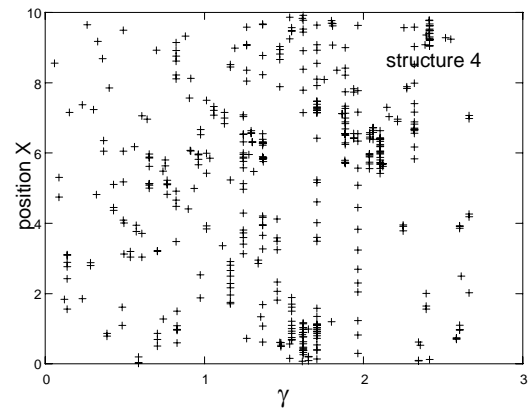
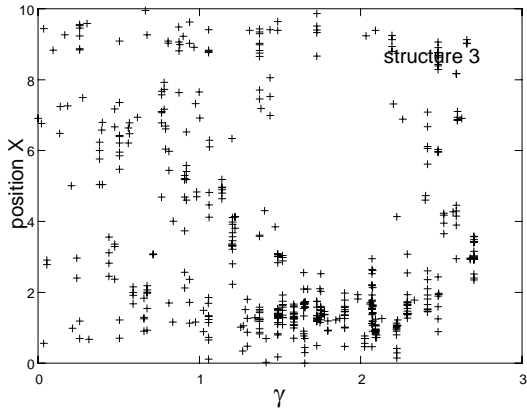


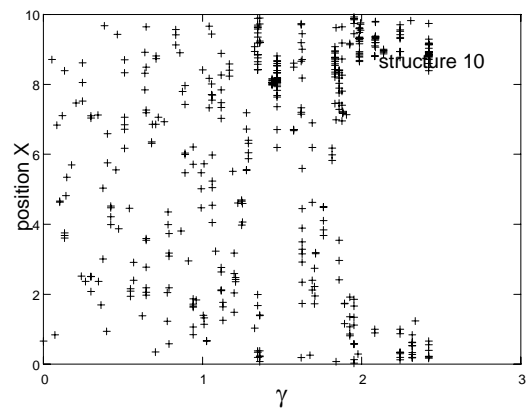
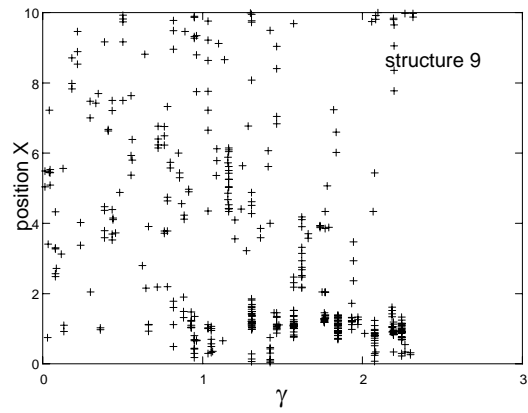




*Répartition spatiale des T1 induits par un cisaillement simple. L'ordonnée est la coordonnée des T1 perpendiculaire à la direction de l'écoulement, mesurée à partir d'un des bords de la cellule élémentaire. L'abscisse indique le déplacement de ce bord qui induit le cisaillement. Chaque échantillon est initialement du type Voronoï relaxé **polydisperse** et il est constitué de 400 bulles.*







*Répartition spatiale des T1 induits par un cisaillement simple. L'ordonnée est la coordonnée des T1 perpendiculaire à la direction de l'écoulement, mesurée à partir d'un des bords de la cellule élémentaire. L'abscisse indique le déplacement de ce bord qui induit le cisaillement. Chaque échantillon est initialement du type Voronoï relaxé **monodisperse** et il est constitué de 400 bulles.*

# **Bibliographie**

- A. Abd el Kader, J. C. Earnshaw 1999 Shear-Induced Changes in Two-Dimensional Foam *Physical Review Letters* 82:2610–2613
- Allen M. P., Tildesley D. J. 1989. Computer Simulation of Liquids *Oxford University Press*
- Anderson MP, Gresl GS, Srolovitz DJ. 1985. Grain growth in three dimensions: a lattice model. *Scripta Metallurgica* 19:225-30
- Asipauskas M, Aubouy M, Glazier JA, Graner F, Jiang Y. 2003. A texture tensor to quantify deformations: the example of two-dimensional flowing foams. *Granular Matter* 5:71 - 4
- Aubouy M, Jiang Y, Glazier JA, Graner F. 2003. A texture tensor to quantify deformations. *Granular Matter* 5:67 - 70
- Bachelor GK. 1970. The stress system in a suspension of force-free particles. *J. Fluid Mechanics* 41:545 - 70
- Bolton F, Weaire D. 1990. Rigidity loss transition in a disordered 2D froth. *Physical Review Letters* 65:3449-51
- Bragg L, Lomer WM. 1949. *Proc. R. Soc. A* 196:171–81
- Brakke K. 1992. The surface evolver. *Exp. Math.* 1:141
- Brakke K. 2006. <http://www.susqu.edu/brakke/papers/voronoi.htm>
- Buzza DMA, Cates ME. 1994. Uniaxial elastic modulus of concentrated emulsions. *Langmuir* 10:4503-8
- Cantat I, Delannay R. 2005. Dissipative flows of 2D foams. *European Physical Journal E* 18:55
- Cates ME, Sollich P. 2004. Tensorial constitutive models for disordered foams, dense emulsions, and other soft nonergodic materials. *Journal of Rheology* 48:193-207
- Cloitre M, Borrega R, Leibler L. 2000. Rheological Aging and Rejuvenation in Microgel Pastes. *Physical Review Letters* 85:4819-22
- Cohen-Addad S. 2005.
- Cohen-Addad S, Hoballah H, Höhler R. 1998. Viscoelastic response of a coarsening foam. *Physical Review E* 57:6897-901
- Cohen-Addad S, Höhler R. 2001. Bubble Dynamics Relaxation in Aqueous Foam Probed by Multispeckle Diffusing-Wave Spectroscopy. *Physical Review Letters* 86:4700-3
- Cohen-Addad S, Höhler R, Khidas Y. 2004. Origin of the Slow Linear Viscoelastic Response of Aqueous Foams. *Physical Review Letters* 93:028302-4
- Cox S, Vaz M.F., Weaire D. *The European Physical Journal E* 29-35
- Cox S, Weaire D, Glazier JA. 2004. The rheology of two-dimensional foams. *Rheologica Acta* 43:442-8
- Cox SJ, Alonso MD, Weaire D, Hutzler S. 2006. Drainage induced convection rolls in foams: I. Convective bubble motion in a tilted tube. *European Physical Journal E* 19:17-22
- Debregeas G, Tabuteau H, Meglio J-Md. 2001. Deformation and Flow of a Two-Dimensional Foam under Continuous Shear. *Physical Review Letters* 87:178305-4
- Denkov ND, Subramanian V, Gurovich D, Lips A. 2005. Wall slip and viscous dissipation in sheared foams: Effect of surface mobility. *Colloids and Surfaces A* 263:129-45
- Derec C, Ducouret G, Ajdari A, Lequeux F. 2003. Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide--protected silica particles. *Physical Review E* 67:061403-9
- Derjaguin BV. 1933. Die Elastischen Eigenschaften der Schäume. *Kolloid Zeitschrift* 64:1 - 6
- Doi M, Ohta T. 1991. Dynamics and rheology of complex interfaces I. *J. Chem. Phys.* 95:1242-8
- Dollet B, Aubouy M, Graner F. 2005a. Anti-Inertial Lift in Foams: A Signature of the Elasticity of Complex Fluids. *Physical Review Letters* 95:168303-4

- Dollet B, Elias F, Quilliet C, Huillier A, Aubouy M, Graner F. 2005b. Two-dimensional flows of foam: drag exerted on circular obstacles and dissipation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 263:101-10
- Durian DJ. 1995. Foam mechanics at the bubble scale. *Physical Review Letters* 75:4780-3
- Durian DJ. 1997. Bubble-scale model of foam mechanics: Melting, nonlinear behavior, and avalanches. *Physical Review E* 55:1739-51
- Durian DJ, Weitz DA, Pine DJ. 1991. Multiple Light-Scattering Probes of Foam Structure and Dynamics. *Science* 252:686-8
- Dutta A, Chengara A, Nikolov AD, Wasan DT, Chen K, Campbell B. 2004. Texture and stability of aerated food emulsions - Effects of buoyancy and Ostwald ripening. *Journal of Food Engineering* 62:169-75
- Eshelby JD. 1957. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proc. R. Soc.* 241 A:376
- Falk ML, Langer JS. 1998. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Physical Review E* 57:7192-205
- Fortes MA, Ashby MF. 1999. Effect of non-uniformity on the in-plane modulus of honeycombs. *Acta Materialia* 47:3469-73
- Fortes MA, Teixeira PIC, Vaz MF. 2002. Distribution of Film Orientations in Free and Strained Foams. *Physical Review Letters* 89:278302-4
- Gardiner BS, Dlugogorski BZ, Jameson GJ. 2000. The steady shear of three-dimensional wet polydisperse foams. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 92:151-66
- Glazier JA, Anderson MP, Grest GS. 1990. Coarsening in the two-dimensional soap froth and the large-Q Potts model: a detailed comparison. *Philos. Mag. B* 62:614-45
- Glazier JA, Gross SP, Stavans J. 1987. Dynamics of two-dimensional soap froths. *Physical Review A* 36:306-12
- Glazier JA, Weaire D. 1992. The kinetics of cellular patterns. *Journal of Physics: Condensed Matter* 4:1867 - 94
- Gopal AD, Durian DJ. 1995. Nonlinear bubble dynamics in a slowly driven foam. *Physical Review Letters* 75:2610-3
- Gopal AD, Durian DJ. 1999. Shear-Induced "Melting" of an Aqueous Foam. *Journal of Colloid and Interface Science* 213:169-78
- Gopal AD, Durian DJ. 2003. Relaxing in Foam. *Physical Review Letters* 91:188303-4
- Graner F, Glazier JA. 1992. "Simulation of biological cell-sorting using a two-dimensional extended Potts model". *Physical Review Letters* 69:2013-6
- Grest GS, Anderson MP, Srolovitz DJ. 1988. Domain-growth kinetics for the Q-state Potts model in two and three dimensions. *Physical Review B* 38:4752-60
- Herzhaft B, Kakadjian S, Moan M. 2005. Measurement and modeling of the flow behavior of aqueous foams using a recirculating pipe rheometer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 263:153-64
- Hoballah H, Höhler R, Cohen-Addad S. 1997. Time evolution of the elastic properties of aqueous foam. *Journal de Physique II* 7:1215-24
- Höhler R, Cohen-Addad S. 2005. Rheology of liquid foams. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17:R1041-R69
- Höhler R, Cohen-Addad S, Asnacios A. 1999. Rheological memory effect in aqueous foam. *Europhysics Letters* 48:93-8
- Höhler R, Cohen-Addad S, Labiausse V. 2004. A constitutive equation describing the nonlinear elastic response of aqueous foams and concentrated emulsions. *Journal of Rheology* 48:679-90
- Holm EA, Battaile CC. 2001. The Computer Simulation of Microstructural Evolution. *JOM* 53:20-3

- Janiaud E, Graner F. 2005. Foam in a two-dimensional Couette shear: a local measurement of bubble deformation. *Journal of fluid mechanics* 532: 243 - 67
- Janiaud E., Weaire D. and Hutzler S. Two-Dimensional Foam Rheology with Viscous Drag, *Physical Review Letters* 93:18303 (2006).
- Jiang Y, Swart PJ, Saxena A, Asipauskas M, Glazier JA. 1999. Hysteresis and avalanches in two-dimensional foam rheology simulations. *Physical Review E* 59:5819-32
- Kabla A, Debregeas G. 2003. Local Stress Relaxation and Shear Banding in a Dry Foam under Shear. *Physical Review Letters* 90:258303-4
- Khan SA, Armstrong RC. 1986. Rheology of foams: I. Theory for dry foams. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 22:1-22
- Khan SA, Armstrong RC. 1987. Rheology of foams: II. Effects of polydispersity and liquid viscosity for foams having gas fraction approaching unity. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 25:61-92
- Khan SA, Schnepfer CA, Armstrong RC. 1988. Foam Rheology: III. Measurement of Shear Flow Properties. *Journal of Rheology* 32:69-92
- Kraynik AM, Reinelt DA. 1996. Linear Elastic Behavior of Dry Soap Foams. *Journal of Colloid and Interface Science* 181:511-20
- Kraynik AM, Reinelt DA. 2004. Microrheology of Random Polydisperse Foam. *XIVth International Congress on Rheology*. Seoul, Korea
- Kraynik AM, Reinelt DA, Princen HM. 1991. The nonlinear elastic behavior of polydisperse hexagonal foams and concentrated emulsions. *Journal of Rheology* 35:1235-53
- Kraynik AM, Reinelt DA, van Swol F. 2000. Microrheology and gas diffusion in dry foams with random structure. *3rd Euro Conference on Foams, Emulsions and Applications*, pp. 191-8: MIT Publishing, Bremen
- Kraynik AM, Reinelt DA, van Swol F. 2004. Structure of Random Foam. *Physical Review Letters* 93:208301-4
- Kruyt NP, sous presse, 2006. *Journal of Applied Mechanics*
- Labiausse V. 2004. *Rhéologie nonlinéaire des mousses aqueuses*. Phd Thesis, Université de Marne-la-Vallée
- Lacasse M-D, Grest GS, Levine D. 1996a. Deformation of small compressed droplets. *Physical Review E* 54:5436-46
- Lacasse MD, Grest GS, Levine D, Mason TG, Weitz DA. 1996b. Model for the elasticity of compressed emulsions. *Physical Review Letters* 76:3448-51
- Landau LD, Lifshitz, E. M. 1986. *Theory of Elasticity*: Butterworth-Heinemann
- Langer SA, Liu AJ. 1997. Effect of random packing on stress relaxation in foam. *Journal of Physical Chemistry B* 101:8667-71
- Larson R. 1988. *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*: Butterworth-Heinemann
- Larson RG. 1997. The elastic stress in "film fluids". *Journal of Rheology* 41:365-72
- Larson RG. 1999. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. New York, Oxford: Oxford University Press
- Lauridsen J, Chanan G, Dennin M. 2004. Velocity Profiles in Slowly Sheared Bubble Rafts. *Physical Review Letters* 93:018303-4
- Leibfried G, Breuer N. 1978. *Point Defects in Metals I*. Berlin: Springer
- Liu A, Nagel S. 1998. Jamming is not cool anymore. *Nature* 396:21
- Liu AJ, Ramaswamy S, Mason TG, Gang H, Weitz DA. 1996. Anomalous viscous loss in emulsions. *Physical Review Letters* 76:3017-20
- Lösche, M., Sackmann, E. & Möhwald, H. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **87**, 848–852 (1983).
- Macosko C. 1994. *Rheology, Principles, Measurements And Applications*. New York: Wiley-VCH

- Mal A, Singh S. 1991. *Deformation of Elastic Solids*. London: Prentice Hall
- Mandel L, Wolf, A. 1995. *Optical coherence and quantum optics*: Cambridge University Press
- Marmottant P., Dollet B., Raufaste C., Graner F. Observation and prediction of local rearrangements: plasticity in a flowing foam, sous presse, 2006
- Michael T, Michael D. 2005. Comparison between step strains and slow steady shear in a bubble raft. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 71:061401
- Morse DC, Witten TA. 1993. Droplet elasticity in Weakly Compressed Emulsions. *Europhys. Lett.* 22:549 - 55
- Mullins WW. 1986. The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening. *Journal of Applied Physics* 59:1341-9
- Okuzono T, Kawasaki K, Nagai T. 1993. Rheology of random foams. *Journal of Rheology* 37:571-86
- Ozon F, Narita T, Knaebel A, Debregeas G, Hébraud P, Munch J-P. 2003. Partial rejuvenation of a colloidal glass. *Physical Review E* 68:032401-4
- Paliarne JF. 1990. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta* 29:204-14
- Peyla P., Misbah C. 2003 Elastic interaction between defects in thin and 2D films *European Physical Journal B* 23: 233-247-2
- Picard G, Ajdari A, Lequeux F, Bocquet L. 2004. Elastic consequences of a single plastic event: A step towards the microscopic modeling of the flow of yield stress fluids. *The European Physical Journal E* 15:371-81
- Picard G, Ajdari A, Lequeux F, Bocquet L. 2005. Slow flows of yield stress fluids: Complex spatiotemporal behavior within a simple elastoplastic model. *Physical Review E* 71:010501-4
- Plateau JAF. 1873. *Statique Experimentale et Theorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moleculaires*. Paris: Gautier-Villars
- Princen HM. 1983. Rheology of foams and highly concentrated emulsions : I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system. *Journal of Colloid and Interface Science* 91:160-75
- Princen HM, Kiss AD. 1986. Rheology of foams and highly concentrated emulsions : III. Static shear modulus. *Journal of Colloid and Interface Science* 112:427-37
- Rodts S, Baudez JC, Coussot P. 2005. From "discrete" to continuum" flow in foams. *Europhysics Letters* 69:636-42
- Rouyer F, Cohen-Addad S, Vignes-Adler M, Höhler R. 2003. Dynamics of yielding observed in a three-dimensional aqueous dry foam. *Physical Review E* 67:021405-7
- Rutenberg AD, McCurdy MB. 2006. Scaling state of dry two-dimensional froths: Universal angle-deviations and structure. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 73:011403-7
- Sollich P, Lequeux F, Hébraud P, Cates ME. 1997. Rheology of Soft Glassy Materials. *Physical Review Letters* 78:2020-3
- Stamenovic D. 1991. Model of foam elasticity based upon the laws of Plateau. *Journal of Colloid and Interface Science* 145:255-9
- Stavans J. 1993. The evolution of cellular structures. *Rep. Prog. Phys.*:733-89
- Jean E. Taylor 1976. The Structure of Singularities in Soap-Bubble-Like and Soap-Film-Like Minimal Surfaces. *Annals of Mathematics*, 2nd Ser., Vol. 103, No. 3:489-539
- Teixeira PIC, Teixeira PIC, Fortes MA, Graner F. 2002. Lower bounds for the surface energy of two-dimensional foams. *European Physical Journal E* 9:447-52



- G.L. Thomas, R.M.C. de Almeida, F. Graner. 2006. Coarsening 3D grains in crystals, or bubbles in dry foams, tend towards a universal, statistically scale-invariant regime. *Physical Review Letters* 74:021407.
- Wang Y, Krishan K, Dennin M. 2006. Impact of boundaries on velocity profiles in bubble rafts. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 73:031401
- Weaire D. 2002. Foam physics. *Advanced Engineering Materials* 4:723-5
- Weaire D, Hutzler S. 1999. *The Physics of Foams*. Oxford: Oxford University Press
- Wu FY. 1984. The Potts Model. *Reviews of Modern Physics* 54:235



## Résumé

Nous montrons comment l'écoulement, la dynamique viscoélastique lente et la mémoire rhéologique des mousses liquides 2D à l'échelle macroscopique s'expliquent par des processus à l'échelle des films et bulles et comment ils sont couplés au vieillissement.

Un premier fil conducteur est le couplage entre les échelles macroscopique, mésoscopique et locale. Nous montrons que l'allongement d'un film individuel sous l'effet d'une déformation macroscopique suit une nouvelle loi qui permet de modéliser l'élasticité des mousses 2D en fonction de la microstructure. Par ailleurs, nous discutons comment un écoulement macroscopique résulte de réarrangements de bulles agissant comme des dipôles de force au sein d'un milieu continu élastique.

Un second fil conducteur est le couplage entre rhéologie et vieillissement. A l'aide de la représentation dipolaire, nous établissons une loi analytique décrivant la déformation induite par les réarrangements dus au vieillissement. Sur cette base, nous formulons un modèle rhéologique constitutif prenant en compte la dynamique intrinsèque due au vieillissement, et les contraintes géométriques et topologiques.

Mots clef: Rhéologie, simulation numérique, mousses aqueuses, dynamique lente, écoulement, fluides complexes

## Abstract

We show how macroscopic flow, slow viscoelastic dynamics and rheological memory of 2D liquid foams are related to processes at the film scale and how these are coupled to aging phenomena.

The first main topic that we have studied is the coupling between local, mesoscopic and macroscopic length scales. We present a new law relating the stretching of individual films in response to a macroscopic strain. This relationship allows the elasticity of 2D foams to be modelled as function of the microstructure. Moreover, we discuss how macroscopic flow results from bubble rearrangements that can be represented as force dipoles acting within an elastic continuous medium.

The second main topic concerns is the coupling between rheology and aging. Using the dipole picture, we establish an analytic expression of the strain due to rearrangements induced by aging. On this basis, we formulate a constitutive rheological model considering intrinsic aging dynamics as well as topological and geometrical constraints.

Keywords: Rheology, numerical simulation, aqueous foams, slow dynamics, flow, complex fluids