



**HAL**  
open science

# Matériaux amorphes : des solides qui coulent de façon collective

Julie Goyon

► **To cite this version:**

Julie Goyon. Matériaux amorphes : des solides qui coulent de façon collective. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT: . tel-00360121

**HAL Id: tel-00360121**

**<https://theses.hal.science/tel-00360121>**

Submitted on 10 Feb 2009

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

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

N° d'ordre : 3631

# THÈSE

présentée à

l'université Bordeaux I

École doctorale des sciences chimiques

par Julie GOYON

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : physico-chimie de la matière condensée

---

## Matériaux amorphes : des solides qui coulent de façon collective

---

Soutenue le 7 octobre 2008

Après avis de :

M. Luca CIPELLETTI Rapporteur  
M. Olivier POULIQUEN Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe BAROIS  
M. Lydéric BOCQUET  
M. Lucas CIPELLETTI Rapporteur  
Mme. Annie COLIN  
M. Philippe COUSSOT Président du jury  
M. Olivier POULIQUEN Rapporteur

Invitée :

Mme. Hélène LANNIBOIS



# Remerciements

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à Annie Colin pour m'avoir encadré tout au long de ces trois années. Annie, merci pour ta disponibilité, tes encouragements et ta patience. Je te remercie de m'avoir autant appris. Je tiens également à remercier Patrick Maestro, directeur du Laboratoire du Futur, pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées au cours de cette thèse. Je remercie également Mathieu Jaonicot, ancien directeur du Laboratoire du Futur, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire

Je remercie l'ensemble des membres de mon jury de thèse, en particulier Luca Cipelletti et Olivier Pouliquen pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Merci à Philippe Coussot d'avoir bien voulu présider le jury, à Lydéric Bocquet, Philippe Barois et Hélène Lannibois pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble des personnes qui ont apporté leur contribution à cette thèse : merci à Jean-Baptiste Salmon pour son aide précieuse sur les manip de PIV et son initiation à matlab et latex et à Jacques Leng pour avoir relu et critiqué ce manuscrit et pour ses corrections de typographie ! Un grand merci aussi à Lydéric Bocquet et Armand Ajdari pour la collaboration que nous avons eu pendant cette thèse. Enfin, merci à Guillaume Ovarlez de m'avoir permis de faire des expériences d'IRM.

Merci aux personnes grâce à qui ces trois années furent inoubliables : les LOFers. Une petite pensée particulière aux « girls » Chloé, Mali, Aurélie et Fanny qui ont commencé l'aventure au laboratoire en même temps que moi. Merci à Flavie, Philippe et Pierre, ancien thésards, de m'avoir guidé lors de mon arrivée, à Céline pour m'avoir aidé à surmonter les affres de l'administration tout au long de ces trois années, à Roman pour nous aider dans tous nos problèmes informatiques, à Bertrand pour toutes ses petites astuces de manip, toujours sécurité bien sûr !, à Simon et Thomas pour leur constante bonne humeur, à Martine pour sa joie de vivre. Une mention spéciale à mes partenaires de courses : Simon, Thomas, Matthieu, Flavie, Céline, Roman, Bernard, Vincent, Patrick, Guillaume. Bonne continuation aux actuels thésards : Cindy, Aurore, Iñes, Christophe : bonne chance pour la suite.

Enfin un grand merci à ma famille pour m'avoir toujours soutenu dans mes choix et à Florian pour sa patience et surtout sa présence.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Quelques généralités sur les systèmes pâteux</b>	<b>13</b>
1.1 Les systèmes pâteux . . . . .	13
1.1.1 Définition . . . . .	13
1.1.2 Exemples de systèmes pâteux . . . . .	14
1.2 Comment coule un système pâteux ? . . . . .	16
1.2.1 Expérimentalement . . . . .	16
1.2.1.1 Au voisinage de la contrainte seuil . . . . .	16
1.2.1.2 Mise en écoulement progressive ou transition pâte-fluide ?	19
1.2.2 Théoriquement . . . . .	22
1.2.2.1 Le modèle SGR . . . . .	22
1.2.2.2 Le modèle d'Hébraud-Lequeux . . . . .	23
1.2.2.3 Modèle phénoménologique . . . . .	26
1.3 Objectifs et organisation du manuscrit . . . . .	27
<b>2 Description des dispositifs expérimentaux utilisés</b>	<b>29</b>
2.1 La rhéologie : étude de l'écoulement de fluides complexes . . . . .	29
2.1.1 Quelques définitions . . . . .	29
2.1.2 La rhéologie linéaire . . . . .	30
2.1.3 La rhéologie non linéaire . . . . .	33
2.1.3.1 Contrainte, taux de cisaillement et courbe de rhéologie . .	33
2.1.3.2 Quelques exemples de comportement non newtoniens . . .	35
2.1.4 Mesures rhéologiques en cellule de Couette . . . . .	37
2.1.5 Mesures rhéologiques en cellule cône-plan . . . . .	38
2.1.6 Limites de la « rhéologie classique » . . . . .	39
2.1.6.1 Ecoulement hétérogène . . . . .	39
2.1.6.2 Fluctuations temporelles . . . . .	39
2.1.6.3 Phénomène de glissement . . . . .	40
2.1.6.4 Nécessité de nouvelles techniques de caractérisation . . . .	40
2.2 L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) . . . . .	40
2.2.1 Principe général . . . . .	40
2.2.1.1 Mesure de vitesse . . . . .	42

2.2.1.2	Mesure de densité . . . . .	43
2.2.2	Dispositif expérimental . . . . .	44
2.2.3	Analyse des données . . . . .	44
2.3	La microfluidique . . . . .	44
2.3.1	La puce . . . . .	45
2.3.1.1	Puces rugueuses . . . . .	46
2.3.1.2	Puces lisses . . . . .	47
2.3.1.3	Récapitulatif des dispositifs microfluidiques utilisés . . . . .	48
2.3.2	La Vélocimétrie par Imagerie de Particules (PIV) . . . . .	49
2.3.2.1	Principe général . . . . .	49
2.3.2.2	Dispositif expérimental . . . . .	50
2.3.2.3	Mesure de vitesse par corrélation d'intensité . . . . .	50
2.3.2.4	Mesure de vitesse en capillaire . . . . .	52
2.3.2.5	Mesure de vitesse en canyon . . . . .	53
2.3.3	Exploitation des résultats . . . . .	54
2.3.3.1	Mesure de la vitesse de glissement . . . . .	54
2.3.3.2	Courbe de rhéologie locale . . . . .	54
2.3.4	Exemple de profils de vitesse d'un mélange eau/glycérol . . . . .	57
2.3.4.1	Résultats expérimentaux . . . . .	57
2.3.4.2	Ajustement des profils de vitesse . . . . .	57
2.4	La microscopie confocale . . . . .	59
2.4.1	Principe . . . . .	59
2.4.2	Dispositif expérimental . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Effets non locaux dans l'écoulement d'émulsion concentrée</b>	<b>61</b>
3.1	Présentation et caractérisation de l'émulsion A . . . . .	61
3.1.1	Préparation de l'émulsion . . . . .	61
3.1.2	Caractérisation de l'émulsion . . . . .	63
3.2	Résultats expérimentaux en IRM . . . . .	65
3.2.1	Protocole expérimental . . . . .	65
3.2.2	Résultats expérimentaux . . . . .	65
3.2.2.1	Profils de vitesse . . . . .	65
3.2.2.2	Courbes de rhéologie locale . . . . .	66
3.2.2.3	Ajustement des profils de vitesse par la loi d'Herschel-Bulkley	67
3.2.2.4	Profils de concentration . . . . .	68
3.3	Résultats expérimentaux en PIV . . . . .	70
3.3.1	Puce rugueuse de 250 $\mu\text{m}$ de large . . . . .	70
3.3.1.1	Protocole expérimental . . . . .	70
3.3.1.2	Profils de vitesse expérimentaux . . . . .	71
3.3.1.3	Courbes de rhéologie locale . . . . .	72
3.3.1.4	Ajustement des profils de vitesse avec une équation d'Herschel-Bulkley . . . . .	72
3.3.1.5	Une explication physique? . . . . .	74

3.3.2	Puces rugueuses : différents confinements . . . . .	79
3.3.2.1	Profils de vitesse et courbes de rhéologie locale . . . . .	79
3.3.2.2	Quelle équation rhéologique pour décrire l'écoulement ? . . . . .	81
3.3.3	Puces lisses : différents confinements . . . . .	83
3.3.3.1	Profils de vitesse et courbes de rhéologie locale . . . . .	83
3.3.3.2	Quelle équation rhéologique pour décrire l'écoulement ? . . . . .	84
3.3.4	Influence de l'état de surface . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Modélisation microscopique de l'écoulement d'une émulsion concentrée</b>	<b>89</b>
4.1	Présentation du modèle . . . . .	90
4.2	Analyse de nos premiers résultats avec le modèle . . . . .	92
4.2.1	Conditions aux limites pour les différentes puces utilisées . . . . .	92
4.2.1.1	Fluidité à la paroi . . . . .	92
4.2.1.2	Vitesses de glissement . . . . .	93
4.2.2	Analyse de nos résultats avec le modèle . . . . .	95
4.2.2.1	Canyon de 250 $\mu\text{m}$ de large . . . . .	95
4.2.2.2	Généralisation aux autres puces . . . . .	96
4.3	Influence de la fraction en huile sur la longueur caractéristique de l'écoulement	98
4.3.1	Émulsions diluées : $\phi < \phi_c$ . . . . .	98
4.3.1.1	Profils de vitesse et courbes de rhéologie locale . . . . .	98
4.3.1.2	Ajustement des profils de vitesse . . . . .	100
4.3.2	Émulsions concentrées : $\phi > \phi_c$ . . . . .	100
4.3.2.1	Rhéologie de volume . . . . .	100
4.3.2.2	Profils de vitesse et courbes de rhéologie locale . . . . .	101
4.3.2.3	Ajustement des profils de vitesse avec le modèle de diffusion	104
4.3.3	Évolution de $\xi$ avec la fraction volumique en huile . . . . .	106
4.4	Influence de la polydispersité sur la longueur caractéristique . . . . .	108
4.4.1	Préparation et caractérisation de l'émulsion . . . . .	108
4.4.2	Études préliminaires . . . . .	109
4.4.2.1	Rhéologie linéaire . . . . .	109
4.4.2.2	Rhéologie non linéaire . . . . .	111
4.4.3	Étude en microfluidique . . . . .	112
4.4.3.1	$\phi = 0,75$ . . . . .	112
4.4.3.2	$\phi = 0,80$ . . . . .	114
4.4.3.3	$\phi = 0,85$ . . . . .	122
4.5	Influence de la taille des gouttes d'huile sur la longueur caractéristique . . . . .	126
4.5.1	Préparation et caractérisation de l'émulsion . . . . .	126
4.5.2	Études préliminaires . . . . .	127
4.5.2.1	Rhéologie linéaire . . . . .	127
4.5.2.2	Rhéologie non linéaire . . . . .	129
4.5.3	Étude en microfluidique . . . . .	131
4.5.3.1	Profils de vitesse et courbes de rhéologie locales . . . . .	131
4.5.3.2	Ajustement des profils de vitesse avec le modèle non local	134

4.5.3.3 Cas des surfaces lisses . . . . .	134
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>139</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>143</b>
<b>Annexe A</b>	<b>149</b>

# Introduction

Les matériaux vitreux mous (« soft glassy materials ») sont constitués d'une assemblée désordonnée de petits objets mous ou durs, en suspension dans un fluide. Nous les rencontrons dans la vie de tous les jours : il s'agit, par exemple, d'une mousse qui est une assemblée désordonnée de cellules d'air séparées de films d'eau stabilisés par du savon, d'une suspension qui est le mélange d'un fluide et de particules solides ou d'une émulsion qui est constituée d'une assemblée de gouttelettes d'une phase dispersée dans une phase continue. Ils sont industriellement utilisés dans des secteurs aussi variés que la cosmétique, l'industrie agroalimentaire, la peinture, le bâtiment...

Ces matériaux possèdent une structure interne dont la taille caractéristique est comprise entre la taille des molécules et la taille de l'échantillon. C'est par exemple, la taille d'une goutte d'huile pour une émulsion. Ce sont des systèmes désordonnés, hors équilibre, qui sont caractérisés par une évolution extrêmement lente de leurs propriétés physiques, on dit qu'ils « vieillissent ».

L'existence de cette taille mésoscopique leur confère des propriétés originales. Ils ont un comportement mécanique et des propriétés physiques intermédiaires entre celles de liquides et des solides. Tous ces matériaux possèdent un point commun : soumis à une faible contrainte mécanique, ils se comportent comme des solides et se déforment de façon élastique. Lorsque la contrainte mécanique est supérieure à une contrainte critique, appelée *contrainte seuil*, les matériaux coulent comme des liquides. Cette propriété fait l'intérêt principal de ces systèmes lors de leur utilisation : la mousse à raser ne s'écoule pas sous son propre poids mais s'étale lorsqu'une déformation suffisante lui est appliquée, bien que liquide, une peinture appliquée sur un mur vertical ne coule pas. Ces exemples mettent en évidence une transition entre l'état liquide et solide, qui se produit de manière relativement abrupte. Bien que cette transition ait été observée sur beaucoup de systèmes vitreux mous, son origine reste mal comprise à l'heure actuelle.

Plusieurs modèles proposés dans la littérature décrivent la fluidification des systèmes vitreux mous comme une transition de blocage : à l'état solide, le système est « bloqué » et ne peut pas s'écouler, l'application d'un cisaillement fluidifie le système. Princen a proposé un modèle schématique de l'écoulement des mousses et des émulsions concentrées [55]. La contrainte seuil correspond à la contrainte qu'il faut appliquer à une goutte pour la déformer suffisamment de telle sorte qu'elle change de voisins. Cet événement s'appelle *un réarrangement*. Au delà de la contrainte seuil, le mouvement collectif des gouttelettes induit

par les réarrangements provoque l'écoulement du système. Plus récemment des études ont mis en évidence le caractère hétérogène de ces réarrangements [34] : pour des petites déformations, une partie des particules subit des déformations réversibles tandis qu'une autre se réarrange de façon irréversible, la répartition des réarrangements est donc inhomogène.

Pour comprendre les mécanismes impliqués dans l'écoulement de matériaux vitreux mous, nous pouvons nous intéresser à la relation entre *la contrainte* appliquée au fluide et *la déformation* dans le matériau. C'est ce qui fait l'objet de *la rhéologie* ou « science de l'écoulement ». Dans une expérience de rhéologie classique, le fluide étudié est placé hors de son état d'équilibre grâce à des contraintes mécaniques externes qui le force à s'écouler. La rhéologie « classique », qui donne accès à des valeurs moyennées, n'est pas adaptée à l'étude des écoulements présentant des hétérogénéités. Au cours de ces dernières années, des techniques de mesures locales pour caractériser l'échantillon cisailé ont été mises au point pour étudier ces systèmes : résonance magnétique nucléaire [9, 19, 29], vélocimétrie par suivi de particules [1, 40, 50], diffusion dynamique de la lumière [60] ou encore vélocimétrie ultrasonore [6, 42, 43].

Les écoulements étudiés ont été limités à des écoulements de cisaillement simple. Pour aller plus loin dans la compréhension physique des phénomènes mis en jeu lors de l'écoulement d'un système pâteux, il faut être capable de générer et d'étudier d'autres types d'écoulements. Nous proposons au cours de ce travail d'étudier l'écoulement local d'émulsions dans différentes géométries : une cellule de Couette avec un large entrefer et des écoulements de Poiseuille où nous ferons varier la nature des surfaces qui confinent l'écoulement. Le but est de voir si un modèle global permet de prédire tous les écoulements observés.

La microfluidique est issue de la tendance à la miniaturisation qui a marquée le passage du XX au XXI<sup>ème</sup> siècle. Grâce aux progrès technologiques réalisés lors de la fin des années 1990 dans la fabrication des dispositifs expérimentaux, la microfluidique s'est développée au sein des laboratoires, principalement dans le domaine de la chimie et de la biologie. Elle permet de contrôler l'écoulement de fluides dans des canaux ou des réseaux de canaux dont la taille caractéristique varie de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Les méthodes de fabrication des dispositifs (appelés « puces ») sont simples, rapides et permettent de contrôler parfaitement la géométrie désirée, aussi complexe soit-elle. Les matériaux utilisés pour réaliser les « puces » sont transparents (verre, PolyDiMéthylSi-loxane). Il est donc faciles de coupler ces dispositifs à des méthodes d'analyses optiques (microscopie [23, 62], microscopie confocale) ou spectroscopiques (raman [59, 63]). Cette technologie a été utilisée récemment pour sonder localement l'écoulement de solutions de polymères [22] ou de solutions de micelles géantes [48].

Un avantage de la microfluidique est qu'il est possible faire varier la géométrie des canaux. Au cours de ce travail, nous avons étudié l'écoulement d'émulsions dans une géométrie simple : un canal droit. Nous avons fait varier la largeur du canal et la rugosité des parois confinant l'écoulement, afin de voir comment le confinement et l'état de surface peut modifier les propriétés rhéologiques de l'émulsion. En exploitant les avantages offerts

par la microfluidique et en les couplant à une méthode de vélocimétrie, nous avons étudié l'écoulement d'émulsions en milieu confiné. Ces mesures seront comparées à celle obtenues en cellule de Couette avec un large entrefer.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

- Dans la première partie, nous exposons quelques généralités sur les systèmes pâteux. Nous faisons ensuite une brève revue sur la caractérisation expérimentale de l'écoulement de ces systèmes et des différents modèles théoriques visant à décrire leur comportement.
- La seconde partie est consacrée à la description des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse. Après avoir présenté les mesures de rhéologie classiques et leurs limitations, nous décrivons les deux techniques de vélocimétrie utilisées : l'imagerie par résonance magnétique et la vélocimétrie par suivi de particules.
- La troisième partie concerne l'étude d'une émulsion concentrée dans deux dispositifs expérimentaux : en géométrie non confinée (cellule de Couette dont l'entrefer mesure 1,8 cm) et en géométrie confinée (en microfluidique), où nous avons fait varier le confinement (de 250  $\mu\text{m}$  à 56  $\mu\text{m}$ ) et la rugosité des parois confinant l'écoulement. Nous mettons ainsi en évidence des effets non locaux dans l'écoulement d'une émulsion concentrée en milieu confiné et l'importance de la rugosité de surface. il n'existe pas de lien simple entre le cisaillement local et la contrainte locale.
- Dans la quatrième partie, nous proposons un modèle microscopique scalaire qui permet de décrire les phénomènes mis en évidence dans la troisième partie. La non localité est quantifiée par une longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement. Afin de généraliser notre modèle, nous étudions deux autres émulsions, en faisant varier la fraction volumique en huile, la taille de gouttelettes et leur polydispersité. Nous pouvons ainsi quantifier l'influence de ces paramètres sur la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement [30].
- Dans l'annexe A, nous présentons, sous la forme d'un article, les travaux expérimentaux consacrés à des mesures locales en cellule de Couette pour différentes émulsions [52].



# Chapitre 1

## Quelques généralités sur les systèmes pâteux

On appelle fluide complexe un fluide possédant une structure interne de taille caractéristique mésoscopique, intermédiaire entre l'échelle moléculaire et la taille de l'échantillon. Cette mésostructure leur confère des propriétés intermédiaires entre celles du liquide simple et du solide élastique.

Les phases de tensioactifs en solution, les polymères en solution, les cristaux liquides, les suspensions solides de particules, les émulsions, les mousses sont des exemples de fluides complexes, qui sont utilisés dans de nombreux domaines industriels. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux systèmes pâteux.

### 1.1 Les systèmes pâteux

#### 1.1.1 Définition

Les matériaux pâteux, ou matériaux vitreux mous (« soft glassy materials ») ou matériaux « fragiles » [16], sont constitués d'une phase dispersée dans une autre. Ce sont des systèmes amorphes, qui sont caractérisés par une évolution extrêmement lente de leurs propriétés physiques : on dit qu'ils vieillissent<sup>1</sup>. Ces matériaux ne sont donc jamais à l'équilibre thermodynamique, ce sont des systèmes hors-équilibre.

Les pâtes ont d'une part un comportement analogue à celui d'un liquide puisqu'elles peuvent être déformées de manière quelconque sans perdre leurs propriétés mécaniques, et d'autre part un comportement analogue à celui d'un solide dans certaines conditions puisqu'elles cessent de s'écouler si la contrainte qui leur est appliquée est inférieure au seuil de contrainte du matériau. Les caractéristiques des pâtes présentent finalement de fortes analogies avec celles des liquides à l'état vitreux. La variable gouvernant la transition vers cet état « bloqué » (analogue à l'état vitreux) est la concentration pour les pâtes et la

---

<sup>1</sup>vieillissement : modification progressive des propriétés de l'échantillon au cours du temps, indépendamment des processus de destruction des mousses et des émulsions.

température pour les verres [17].

Liu et collaborateurs ont proposé un diagramme de phase spéculatif pour les systèmes bloqués (« jammed ») [41]. Ce diagramme dépend de trois variables qui sont la température, la charge et la densité. Selon cette image, les systèmes sont considérés comme bloqués si leur densité est suffisamment importante. Par contre, le passage d'un système bloqué à un système fluide peut se faire soit par une augmentation de la température ou de la contrainte appliquée.

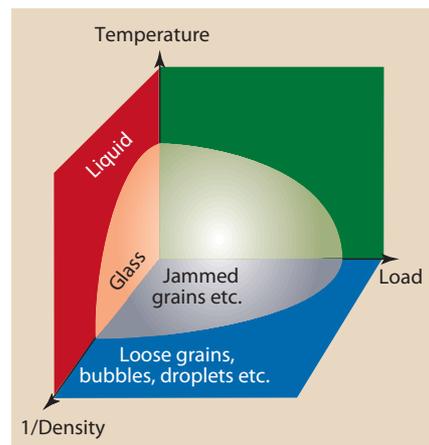


FIG. 1.1 – Un diagramme de phase possible pour décrire les systèmes bloqués proposé par liu et collaborateurs, d'après la référence [41]. La région bloquée, située proche de l'origine, est représentée par des surfaces. La ligne dans le plan température/poids est spéculative et indique comment la contrainte seuil du système peut varier avec les fluctuations thermiques.

### 1.1.2 Exemples de systèmes pâteux

Les matériaux pâteux comprennent les suspensions concentrées de sphères dures, les émulsions concentrées, les mousses...

Une mousse est une assemblée désordonnée de cellules d'air séparées de films d'eau stabilisés par un tensioactif. Une suspension est le mélange d'une fluide et de particules solides. Une émulsion est un système composé de deux fluides non miscibles et consiste en une assemblée de gouttelettes d'une phase dispersée dans une phase continue, stabilisées par un tensioactif [39].

Les systèmes pâteux constituent une classe de matériaux aux propriétés spécifiques qui leur confèrent d'innombrables applications dans l'industrie. On les retrouve dans des secteurs aussi variés que l'agro-alimentaire, le bâtiment, la cosmétique, la peinture...

Intéressons-nous plus particulièrement aux émulsions, qui est le système étudié dans ce manuscrit. Une émulsion est un mélange de deux fluides non miscibles. Leur préparation

consiste à créer de la surface entre ces deux liquides, ce qui coûte de l'énergie (apportée par le mixage). Ce sont donc des systèmes intrinsèquement métastables qui tendent à revenir vers l'état thermodynamiquement stable démixé. L'ajout de stabilisants (polymères, tensioactifs...) qui viennent se placer à l'interface entre la gouttelette et la phase continue permet d'augmenter leur durée de vie de quelques jours à quelques années : les émulsions sont alors cinétiquement stables.

Il existe deux types d'émulsions :

- une émulsion eau dans huile (E/H ou W/O) est composée d'une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse. Cette émulsion est grasse au toucher ;
- une émulsion huile dans eau (H/E ou O/W) est composée d'une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse.

Les deux phénomènes qui tendent à augmenter la taille moyenne des gouttes au cours du temps, et donc à déstabiliser les émulsions, sont la coalescence et le mûrissement d'Oswald [13, 27].

**La coalescence** est un phénomène par lequel deux substances identiques, mais dispersées, ont tendance à se réunir. Le mécanisme de coalescence comprend plusieurs étapes : rencontre des deux gouttes, drainage du film de phase continue qui les sépare, formation de pores dans les monocouches amphiphiles mettant en contact les liquides contenus dans les deux gouttes, croissance des ces pores puis rétractation et élimination du film d'amphiphiles qui sépare les deux liquides. Dans le cas d'une émulsion, les petites gouttelettes fusionnent entre elles progressivement jusqu'à ne former plus qu'une seule grosse goutte traduisant l'état biphasique. Le phénomène principal qui entre en jeu est que le matériau optimise sa surface, de manière à atteindre un minimum d'énergie. La stabilisation d'une émulsion contre la coalescence est obtenue en créant des forces répulsives entre les gouttelettes, par ajout de tensioactifs ioniques qui chargent électrostatiquement l'interface, par exemple.

**Le mûrissement d'Oswald** est une évolution lente mais universelle des émulsions sous l'effet de l'énergie des interfaces. Le mécanisme d'évolution est un transfert par solubilisation de la phase dispersée à travers la phase continue, la phase dispersée étant toujours légèrement soluble dans la phase continue. Cette solubilité permet le transfert de molécules provenant de gouttes plus petites vers des gouttes plus grosses. Ce transfert réduit l'aire des interfaces, il se produit donc spontanément. La différence de pression entre une gouttelette et la phase continue est lié à la pression de Laplace :  $2\Gamma/r$ , où  $\Gamma$  est la tension de surface et  $r$  le rayon de la gouttelette. La pression est donc d'autant plus grande que la goutte est petite, ce qui les rend thermodynamiquement instables. Comme le moteur de ce processus est l'énergie des interfaces, le mûrissement est d'autant plus rapide que l'aire totale des interfaces est grande, donc que les gouttes sont petites. En pratique, l'évolution est très rapide pour une émulsion contenant des gouttes de diamètres inférieurs à 100 nm et très lente pour des diamètres supérieurs à 10  $\mu\text{m}$ . Le mûrissement peut être ralenti en choisissant une phase dispersée très peu soluble dans la phase continue ou en incorporant au sein des gouttelettes un composé insoluble dans la phase continue.

Les émulsions sont dans un état fluide, pâteux ou gel suivant la fraction volumique occupée par les gouttes et leurs interactions. L'état fluide est obtenu lorsque les gouttes sont dispersées dans une grande quantité de phase externe. Lorsque les gouttes sont concentrées et séparées que par une faible quantité de phase continue, chaque goutte est immobilisée, et le système devient incapable de couler sous son propre poids. Une émulsion sera considérée comme concentrée si sa fraction volumique en phase dispersée est supérieure à la fraction d'empilement dense aléatoire  $\phi_c$ . La valeur de  $\phi_c$  est propre à chaque système et dépend de la polydispersité de l'émulsion ainsi que des interactions entre les gouttes. Pour  $\phi > \phi_c$ , l'émulsion a un comportement proche du solide élastique.

En résumé :

- Les systèmes pâteux sont des systèmes hors-équilibre.
- Une de leur caractéristique essentielle est l'existence d'une taille mésoscopique.

## 1.2 Comment coule un système pâteux ?

L'existence d'une contrainte seuil  $\sigma_0$  et d'un état bloqué (« jammed ») rend les matériaux vitreux mous très intéressants tant au niveau industriel que fondamental. Dans la suite, nous présentons les principaux résultats expérimentaux puis les modèles théoriques qui ont été développés pour décrire leur écoulement. Nous concluons ce chapitre par les objectifs et l'organisation du manuscrit.

### 1.2.1 Expérimentalement

#### 1.2.1.1 Au voisinage de la contrainte seuil

Dans un travail pionnier, Princen a étudié les propriétés d'une émulsion concentrée monodisperse bidimensionnelle présentant un ordre hexagonal [55]. Il a proposé un modèle très schématique des mousses et des émulsions concentrées, qui a servi de base à de nombreux travaux ultérieurs visant une description plus réaliste de ces systèmes qui sont en général 3D et désordonnés.

Lorsque la fraction volumique d'une émulsion augmente, de sorte que  $\phi > \phi_c$  ( $\phi_c$  est la fraction volumique d'une assemblée désordonnée et compacte de particules,  $\phi_c \simeq 0,58$  pour une émulsion monodisperse [46, 47, 45]), les gouttelettes viennent au contact et leurs interfaces se déforment. Elles ne sont alors plus sphériques, comme dans le cas des émulsions diluées. Par conséquent, leur aire augmente, ce qui est énergétiquement défavorable. Soumises à une faible déformation, les interfaces entre les gouttelettes peuvent supporter

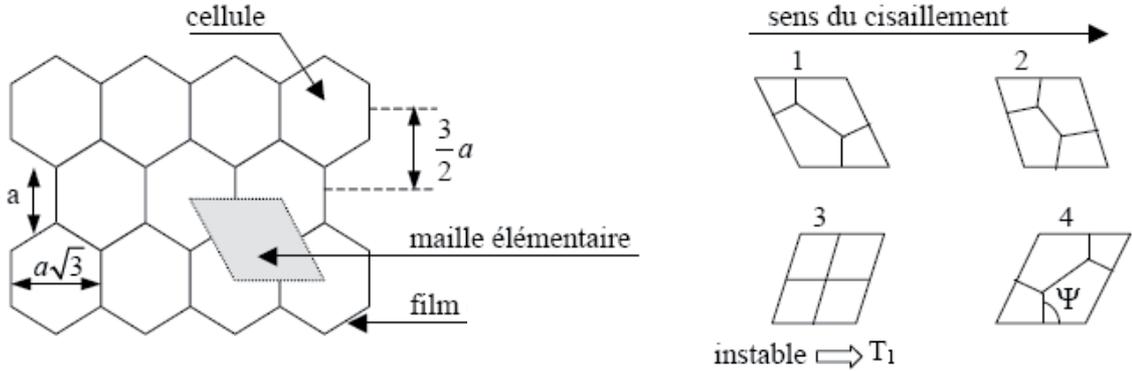


FIG. 1.2 – Schéma représentant une émulsion très concentrée, 2D hexagonale, et l'évolution des films dans une maille élémentaire soumise à un cisaillement quasistatique, d'après la référence [55].

une déformation additionnelle et ainsi stocker de l'énergie. Lorsque l'on arrête d'appliquer la déformation, l'énergie stockée est restituée et les gouttelettes reprennent leur forme initiale : la réponse de l'échantillon est élastique [46, 47]. Lorsque la déformation appliquée est suffisamment forte, les gouttelettes changent de voisins, elles se réarrangent les unes par rapport aux autres. Une partie de l'énergie apportée au système est alors dissipée : l'émulsion s'écoule. La transition entre les régimes élastiques et plastiques a lieu à une contrainte appelée *contrainte seuil*  $\sigma_0$  [47]. Cet exemple illustre une des caractéristiques essentielles des systèmes pâteux : l'existence d'une contrainte seuil. Au delà de cette contrainte seuil, l'émulsion s'écoule comme un liquide. L'écoulement a lieu via une succession de déformations élastiques réversibles et de réarrangements plastiques irréversibles, associés à une contrainte seuil microscopique.

Grâce à la mesure du mouvement des gouttelettes dans un émulsion concentrée par diffusion dynamique multiple de la lumière (DWS), Hébraud et collaborateurs ont montré que pour de petites déformations, une partie des particules subissait des événements réversibles tandis qu'une autre se réarrangeait de façon irréversible [34].

Cette répartition inhomogène des réarrangements permet d'expliquer l'évolution des modules élastiques à la sortie du domaine linéaire. La rhéologie linéaire permet de sonder le caractère viscoélastique des émulsions concentrées. L'évolution des modules de perte  $G'$  et de conservation  $G''$  en fonction de la contrainte appliquée permet en particulier d'estimer la contrainte seuil  $\sigma_0$  de l'émulsion. Les courbes ( $G'$ ,  $G''$ ) obtenues par Mason et collaborateurs sont représentées en fonction de la contrainte appliquée sur la figure 1.3.

Aux faibles déformations,  $G'$  est largement supérieur à  $G''$ , et ils sont tous les deux indépendants de la contrainte appliquée : on est dans le régime *linéaire*. Lorsque la déformation augmente un peu,  $G'$  reste indépendant de la contrainte alors que  $G''$  augmente.

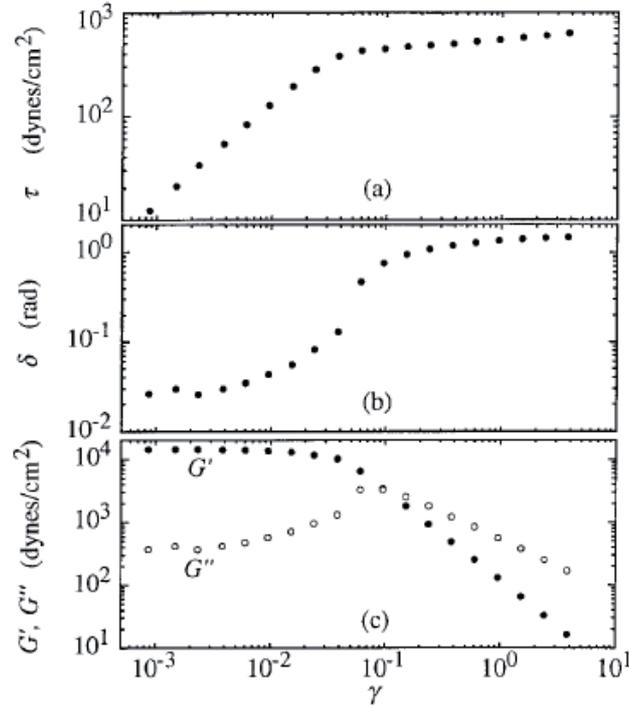


FIG. 1.3 – Rhéologie d’une émulsion concentrée dont la fraction volumique en huile est de 0,7 et le rayon de gouttelettes  $a = 0,53 \mu\text{m}$ . La fréquence appliquée est de  $\omega = 1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . (a) Amplitude de la contrainte, (b) déphasage  $\delta$  et (c) module de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de l’amplitude de la déformation. Figure extraite de la référence [47].

Dans cette gamme de contrainte, quelques réarrangements entre gouttelettes se produisent, provoquant une augmentation de la dissipation visqueuse du système. Ces réarrangements sont locaux et ne se produisent toutefois pas en nombre suffisant pour permettre à l’émulsion de s’écouler. La réponse du système reste essentiellement élastique. La proportion de gouttelettes impliquées dans ces réarrangements a été estimée par Hébraud et collaborateurs [34] par la technique de diffusion multiple de la lumière, elle est comprise entre 0 et 4%. Aux très grandes déformations,  $G'$  et  $G''$  diminuent, le module de perte  $G''$  est supérieur au module de conservation  $G'$ . Dans ce régime, les zones où se produisent des réarrangements sont suffisamment nombreuses pour percoler et induire l’écoulement macroscopique de l’émulsion. Une proportion de 4% de gouttelettes soumises à des réarrangements est suffisante pour provoquer un écoulement [34], ce qui met en évidence le rôle du désordre de l’émulsion. On est dans le régime plastique.

Ces expériences mettent clairement en évidence l’importance des hétérogénéités dynamiques de structure des matériaux vitreux mous au voisinage du seuil d’écoulement.

Des récents travaux de Schall et collaborateurs [64] confirment ces phénomènes. En

visualisant des réarrangements structuraux dans des verres colloïdaux en trois dimensions et en temps réel grâce à la distribution microscopique de la contrainte sous cisaillement, les auteurs identifient des zones de réarrangements (« shear transformation zones »). La taille de ces zones est typiquement quelques diamètres de particules, et elles concernent des réarrangements structuraux très localisés qui ont lieu pour des faibles déformations (de l'ordre de 0,1) au voisinage immédiat de la particule centrale. Si l'on augmente la contrainte appliquée au matériau, le couplage entre l'élasticité des matériaux vitreux et ces zones de réarrangements conduit à un réseau de régions actives qui s'étend à travers tout l'échantillon. Cette étude montre la coopérativité des réarrangements.

### 1.2.1.2 Mise en écoulement progressive ou transition pâte-fluide ?

Le passage de l'état pâteux ( $\sigma < \sigma_0$ ) à l'état fluide ( $\sigma > \sigma_0$ ) est-il continu ou discontinu ?

#### Mise en écoulement progressive

Une équation rhéologique couramment appliquée pour décrire le comportement rhéologique des systèmes pâteux (émulsion concentrée sans force d'attraction entre les gouttelettes d'huile [4, 36, 6, 7] ou microgel [50, 49]) est la loi d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n$ , où  $\sigma_0$  est la contrainte seuil dynamique,  $A$  une constante du matériau et  $n < 1$ . Cette équation décrit une progression continue entre un état qui ne coule pas (si  $\sigma < \sigma_0$ ) et un état fluide (si  $\sigma > \sigma_0$ ), figure 1.4 (a). Elle rend compte d'un comportement non newtonien rhéofluidifiant : au delà de la contrainte seuil  $\sigma_0$ , la viscosité de l'émulsion décroît avec la contrainte appliquée. Ce comportement est lié à la restructuration du fluide sous cisaillement, sous l'effet des réorganisations locales de gouttelettes.

Grâce à une technique de vélocimétrie par suivi de particules en géométrie cône-plan, Meeker et collaborateurs ont montré que l'équation d'Herschel-Bulkley permet de décrire l'écoulement d'un microgel quelque soit la rugosité de la géométrie. De plus, les auteurs montrent que le glissement est régi par une loi de comportement universel qui dépend du module élastique du système, de la viscosité de la phase continue et de la taille des particules [50, 49].

#### Transition pâte-fluide

L'équipe de Coussot et collaborateurs a mis en évidence une discontinuité des caractéristiques rhéologiques des matériaux vitreux mous (émulsion, mousses...) au voisinage d'une contrainte critique  $\sigma_c$  [19, 18, 20]. Les auteurs interprètent ce comportement en terme de transition discontinue entre l'état pâteux et l'état fluide.

Si la contrainte appliquée est inférieure à cette valeur critique, le matériau ne coule pas, par contre au delà le matériau *se fluidifie*. La transition entre les états pâteux et fluide pour les milieux granulaires, les mousses et les émulsions serait discontinue. La viscosité du matériau passe donc d'une valeur infinie à une valeur finie quand  $\sigma = \sigma_c$ , ce que les auteurs

qualifient de *bifurcation de viscosité* [20]. Cette image s’oppose à la transition progressive entre l’état solide et l’état liquide décrite par le modèle d’Herschel-Bulkley.

Ces résultats suggèrent que la courbe d’écoulement d’une émulsion pourrait être constituée de deux branches (cf. figure 1.4 (b)) :

- une branche de cisaillement nulle pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil  $\sigma_0$ ,
- une branche cisailée pour  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ . Son comportement pourrait être décrit par une loi de puissance pour une contrainte supérieure à la contrainte seuil.

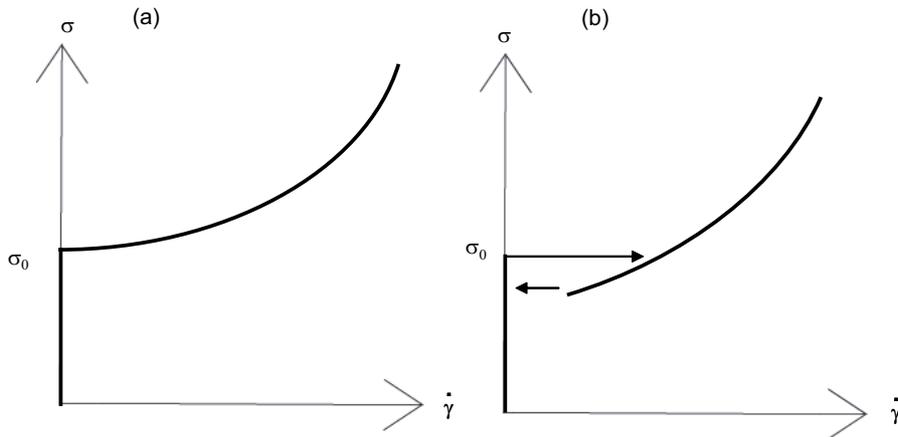


FIG. 1.4 – Représentation schématique des différentes lois décrivant le comportement d’une émulsion : (a) Loi d’Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n$ . (b) Transition pâte-fluide discontinue entre un état non cisailé et une branche fluide.

D’après cette description, l’écoulement est instable dans la gamme  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ , et se sépare alors en deux branches correspondant aux branches stables de l’écoulement. L’écoulement est alors inhomogène et est constitué d’une bande fluide s’écoulant à  $\dot{\gamma}_c$  et d’une zone non cisailée. De tels écoulements non homogènes ont été mis en évidence par vélocimétrie RMN [19] pour les émulsions concentrées.

L’origine d’un tel comportement rhéologique repose sur un changement structural profond du système considéré pour  $\sigma = \sigma_c$ , et suggère une transition induite par le cisaillement entre l’état pâteux et l’état fluide.

À ce stade, il semble exister deux comportements antagonistes. Toutefois, des expériences récentes de Bécu [7, 6] et Ragouilliaux [57] semblent réconcilier ces deux visions. Les systèmes attractifs et les gels semblent correspondre à la description discontinue tandis que les autres correspondent à la description continue.

## Cas des émulsions floculées

Dans certaines conditions, des forces attractives peuvent apparaître et conduire à l'aggrégation réversible des gouttelettes dans une émulsion stabilisée. L'émulsion sera alors qualifiée d'adhésive ou de floculée. Deux mécanismes conduisant à la floculation sont couramment rencontrés :

- les interactions de pontage. Dans le cas de tensioactifs ioniques, si le contre ion est multivalent, il peut induire un pontage entre les groupes chargés.
- les interactions de déplétion : elles peuvent apparaître dans les émulsions lorsque la concentration en tensioactif dans la phase continue excède la concentration micellaire critique, de sorte que des micelles sont présentes dans la phase continue. Lorsque la distance entre deux gouttelettes devient inférieure au rayon des micelles, ces dernières sont exclues stériquement de la zone située entre les gouttelettes. Il apparaît alors un déséquilibre dans la pression osmotique appliquée par les micelles sur les gouttelettes, qui pousse celles-ci les unes contre les autres.

Au cours de sa thèse, Lydiane Bécu a étudié l'influence de la floculation sur l'écoulement d'une émulsion concentrée : alors qu'une équation rhéologique d'Herschel-Bulkley rend compte de l'écoulement de l'émulsion non floculée, les courbes de rhéologie obtenues pour la même émulsion mais floculée ne se superposent pas, comme le montre la figure 1.5.

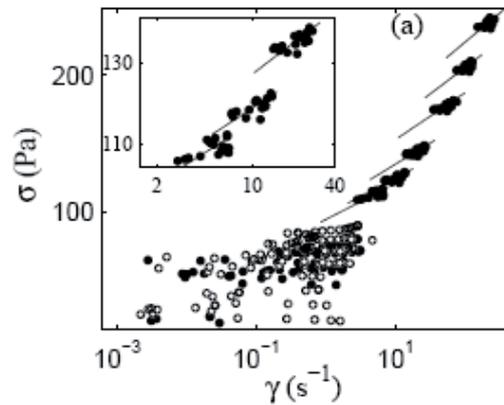


FIG. 1.5 – Représentation logarithmique de la courbe d'écoulement de l'émulsion floculée étudiée par Lydiane Bécu au cours de sa thèse [7].

Cette étude a montré deux comportements distincts :

- l'émulsion non floculée coule de façon homogène, la transition pâte-fluide est continue,
  - l'émulsion floculée coule de façon discontinue, la transition pâte-fluide est discontinue.
- L'existence d'un taux de cisaillement critique est ici lié à un changement profond de l'émulsion : la destruction des liens.

## 1.2.2 Théoriquement

Partant de l'observation qu'un grand nombre de fluides complexes, tels que les pâtes, les mousses ou les émulsions concentrées présentent des comportements rhéologiques similaires, bien que leurs constitutions physico-chimiques soient très différentes les unes des autres, plusieurs auteurs ont proposé qu'une modélisation détaillée à l'échelle des films, des gouttes individuelles ou particules n'est pas forcément pertinente [34, 66]. Ils proposent que ces comportements pourraient être le résultat de mécanismes génériques, identifiables à une échelle intermédiaire entre celle des objets individuels et l'échelle macroscopique.

### 1.2.2.1 Le modèle SGR

Le modèle SGR (« Soft Glassy Rheology ») [66, 65] est un modèle phénoménologique scalaire, inspiré du modèle de Bouchaud [11]. Il a été introduit pour décrire des systèmes présentant un désordre structural (émulsions, suspensions concentrées, mousses...) et une dynamique hors équilibre (ces systèmes présentent une contrainte seuil).

Le matériau est décrit comme un ensemble de zones de taille suffisamment petite pour que l'échantillon soit constitué d'un grand nombre de ces zones, ce qui permet de décrire le comportement d'une région comme la valeur moyenne des éléments qui la compose, mais assez grande pour que les tenseurs des déformations et des contraintes soient des grandeurs bien définies à cette échelle.

Une particule (gouttelettes d'huile, bulle...) dans l'échantillon voit une cage formée par les particules voisines. Elle peut sortir de sa cage sous l'action de deux facteurs : la déformation élastique locale, ou le « bruit » dû au saut des autres particules. Cette interprétation physique est modélisée ainsi : les particules évoluent dans des « puits énergétiques », dont la distribution des profondeurs est fixée. Cette barrière d'énergie est, dans le cas d'une émulsion, associée aux réarrangements de gouttelettes et elle est nettement supérieure à l'énergie thermique. Ces barrières énergétiques peuvent être franchies grâce à l'énergie élastique (due au cisaillement du système) et aux interactions (un réarrangement qui se produit à un endroit dans l'échantillon peut se propager et provoquer des réarrangements à d'autres endroits). Ce couplage entre les éléments est représenté par une température effective (« bruit »). Le processus mis en jeu est le saut d'un puit énergétique.

Dans le cadre du modèle SGR, l'état du système à l'instant  $t$  est décrit par la probabilité qu'une zone ait une énergie seuil  $E$  et une déformation  $l$  notée  $P(E, l, t)$ . Cette probabilité obéit à l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} P = -\dot{\gamma} \frac{\partial}{\partial l} P - \Gamma_0 e^{-(E-1/2kl^2)/x} P + \Gamma(t) \rho(E) \delta(l) \quad (1.1)$$

Le premier terme décrit la déformation élastique des régions, le second décrit comment un réarrangement qui s'est produit à un endroit dans le matériau peut influencer sur une autre région.  $x$  est défini comme le « bruit d'activation thermique ». Le dernier terme décrit la

relaxation des régions où un réarrangement s'est produit.

Pour  $x < 1$ , le modèle prédit l'existence d'une contrainte seuil, comme le montre la figure 1.6.

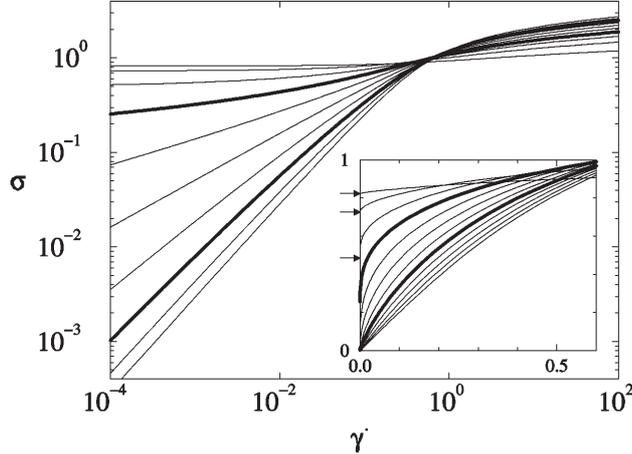


FIG. 1.6 – Évolution de la contrainte en fonction du cisaillement,  $x$  varie de 0,25 à 2,5 (de haut en bas). Insert : Courbes obtenues pour des faibles cisaillements. Figure extraite de la référence [66].

Ce modèle est une approche moyennée, qui ne permet pas de décrire les structures spatiales. Notons qu'une version vectorielle de ce modèle a été proposé par Cates [15].

### 1.2.2.2 Le modèle d'Hébraud-Lequeux

Le modèle proposé par Hébraud et Lequeux est une approche scalaire, qui décrit l'évolution de la distribution de contrainte de cisaillement [33]. Comme pour le modèle SGR, l'échantillon est divisé en blocs de taille mésoscopique, la contrainte dans un bloc dépend à la fois du temps  $t$  et de sa position  $r$  :  $\sigma(r, t)$ .

L'évolution des blocs suit les règles suivantes :

- lorsque l'échantillon est cisailé, les contraintes de tous les blocs augmentent, pendant  $\delta t$  de  $G_0 \dot{\gamma} \delta t$ , où  $G_0$  est le module élastique du milieu ;
- si la valeur absolue de la contrainte d'un bloc est supérieure à une valeur critique  $\sigma_c$  (contrainte seuil microscopique du matériau), la contrainte est localement relaxée avec un temps caractéristique  $\tau$ . Cet évènement est très proche des réarrangements décrits par Princen dans les mousses [55] ;
- si la contrainte à une position  $r'$  vaut 0 (ie. si un réarrangement s'est produit à cet endroit de l'échantillon), le champ de contrainte est modifié dans tout l'échantillon.

À la différence du modèle SGR, le couplage entre les éléments est basé sur la relaxation de la contrainte et non une température effective.

En « champ moyen », l'équation d'évolution pour la distribution de la contrainte de cisaillement  $\sigma$  est la suivante :

$$\partial P(\sigma, t) = -G_0 \dot{\gamma} \partial_\sigma P(\sigma, t) + D \partial_\sigma^2 P(\sigma, t) - \frac{H(|\sigma| - \sigma_c)}{\tau} P(\sigma, t) + \frac{1}{\tau} \int_{|\sigma'| > \sigma_c} P(\sigma', t) d\sigma' \delta(\sigma), \quad (1.2)$$

où  $H$  est la fonction de Heavyside et  $\delta$  la fonction de Dirac. Le premier terme correspond à la déformation élastique globale, le second correspond au couplage entre les éléments (perturbation générée par les sauts) et les deux derniers à la relaxation totale de la contrainte au bout d'un temps caractéristique  $\tau$ .  $D$  est défini par :

$$D = \alpha \frac{1}{\tau} \int_{|\sigma| > \sigma_c} P(\sigma, t) d(\sigma). \quad (1.3)$$

$D$  est l'amplitude du « bruit », ce paramètre est donc proportionnel à la densité de blocs qui se réarrangent pendant le temps  $\tau$ , avec un facteur de proportionnalité  $\alpha$ .

Ce modèle introduit le couplage entre les différentes régions du matériau. Toutefois, c'est un modèle champ moyen qui ne permet pas d'avoir une description spatiale. Il ne permet pas de prédire des écoulements hétérogènes.

Le principal résultat est l'obtention d'une contrainte seuil  $\sigma_s$  pour  $\alpha < 0,5$ , comme le montre la figure 1.7. Notons que cette contrainte seuil est inférieure à  $\sigma_0$ .

Au cours de sa thèse, Guillemette Picard a proposé une approche microscopique de ce modèle [54]. Dans l'extension de ce modèle, la contrainte d'un bloc à la position  $i, \alpha$  est notée  $\sigma_{i,\alpha}$ . La contrainte seuil est identique pour tous les blocs et vaut  $\sigma_y$ . Lorsque  $\sigma_{i,\alpha} > \sigma_y$ , le bloc  $i\alpha$  subit un évènement plastique. La contrainte du bloc est donc relaxée et est redistribuée élastiquement dans tout le milieu.

Le système est soumis à un taux de cisaillement global  $\dot{\Gamma}$ . La densité de probabilité de contrainte du bloc  $i\alpha$  à l'instant  $t$  est notée  $P_{i\alpha}(\sigma, t)$ . L'équation d'évolution de cette probabilité est :

$$\begin{aligned} \partial_t P_{i\alpha}(\sigma, t) = & -\partial_\sigma(\mu \dot{\Gamma} P_{i\alpha}(\sigma, t)) - \frac{H(\sigma - \sigma_y)}{\tau} P_{i\alpha}(\sigma, t) + \left( \int d\sigma' \frac{H(\sigma' - \sigma_y)}{\tau} P_{i\alpha}(\sigma', t) \right) \delta\sigma \\ & + \sum_{(j,\beta) \neq (i,\alpha)} \int d\sigma' \frac{H(\sigma' - \sigma_y)}{P} \Big|_{j\beta}(\sigma', t) \left( P_{i\alpha}(\sigma - \prod_{\alpha-\beta}^{ij} \sigma', t) - P_{i\alpha}(\sigma, t) \right), \end{aligned} \quad (1.4)$$

où  $H$  est la fonction de Heavyside et  $\delta$  la fonction de Dirac.  $\prod_{\alpha\beta}^{ij} = \prod_{\beta\alpha}^{ij} = \prod_{|\alpha-\beta|}^{ij}$  est le *propagateur* : lorsque du fait d'un évènement plastique, la contrainte du bloc  $j\beta$  diminue

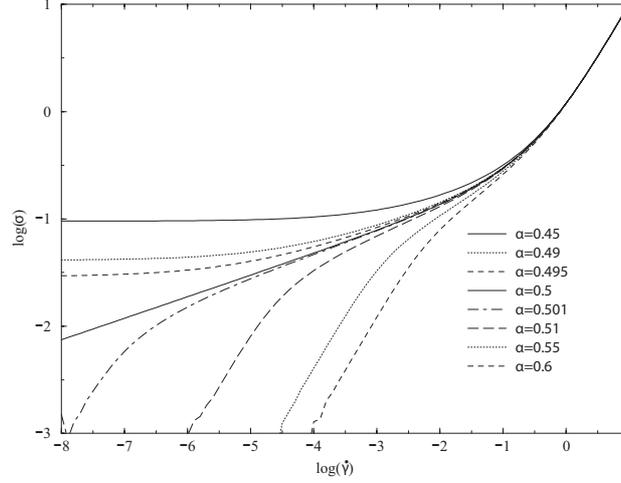


FIG. 1.7 – Évolution de la contrainte en fonction du cisaillement pour différentes valeurs de  $\alpha$ . Figure extraite de la référence [33].

de  $\sigma_{j\beta}$ , la contrainte du bloc  $i\alpha$  passe de  $\sigma_{i\alpha}$  à  $\sigma_{i\alpha} + \prod_{\alpha\beta}^{ij}$ . Les interactions entre les blocs sont décrites par l'élasticité homogène et linéaire.

- Le premier terme exprime la réponse élastique du bloc  $i\alpha$  dû au cisaillement global  $\dot{\Gamma}$  imposé.
- Le second terme décrit la relaxation de la contrainte du bloc  $i\alpha$  du fait d'un évènement plastique en  $i\alpha$ , qui se produit avec une fréquence  $1/\tau$ , dès que le bloc a franchi le seuil de plasticité  $\sigma_y$ .
- Le troisième terme représente l'augmentation de la probabilité de contrainte nulle  $P_{i\alpha}(0, t)$  due à un évènement plastique en  $i\alpha$ , ce qui relaxe complètement la contrainte du bloc  $i\alpha$ .
- Le dernier terme est l'effet sur le bloc  $i\alpha$  des évènements plastiques se produisant dans le reste du milieu.

Un développement limité au second ordre de la différence du 4<sup>me</sup> terme donne :

$$P_{i\alpha}(\sigma - \prod_{\alpha\beta}^{ij} \sigma', t) - P_{i\alpha}(\sigma, t) \approx - \left( \prod_{|\alpha\beta|}^{ij} \sigma' \right) \partial_{\sigma} P_{i\alpha}(\sigma, t) + \frac{1}{2} \left( \prod_{|\alpha\beta|}^{ij} \sigma' \right)^2 \partial_{\sigma}^2 P_{i\alpha}(\sigma, t). \quad (1.5)$$

Ce qui permet d'obtenir l'équation

$$\begin{aligned} \partial_t P_{i\alpha}(\sigma, t) + \partial_{\sigma}(\mu \dot{\gamma}_{i\alpha} P_{i\alpha}(\sigma, t)) - D_{i\alpha} \partial_{\sigma}^2 P_{i\alpha}(\sigma, t) = \\ - \frac{H(\sigma - \sigma_y)}{\tau} P_{i\alpha}(\sigma, t) + \left( \int d\sigma' \frac{H(\sigma' - \sigma_y)}{\tau} P_{i\alpha}(\sigma', t) \right) \delta\sigma, \end{aligned} \quad (1.6)$$

avec :

$$\sigma\mu\dot{\gamma}_{i\alpha} = \mu\dot{\Gamma} + \sum_{j\beta} \int d\sigma' \frac{H(\sigma' - \sigma_y)}{\tau} P_{j\beta}(\sigma', t) \left( \prod_{|\alpha-\beta|}^{ij} \sigma' \right), \quad (1.7)$$

$$D_{i\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{j\beta} \int d\sigma' \frac{H(\sigma' - \sigma_y)}{\tau} P_{j\beta}(\sigma', t) \left( \prod_{|\alpha-\beta|}^{ij} \sigma' \right)^2. \quad (1.8)$$

L'équation 1.6 fait apparaître un coefficient de diffusion local  $D_{i\alpha}$  et un taux de cisaillement local  $\dot{\gamma}_{i\alpha}$  qui est la somme du cisaillement global  $\dot{\Gamma}$  et des taux de cisaillement dus à tous les événements plastiques se produisant ailleurs dans le milieu.

Ce modèle est une généralisation du modèle D'Hébraud-Lequeux. Comme précédemment, ce modèle prédit une loi rhéologique présentant un seuil d'écoulement. La résolution de ces équations ne conduit pas à l'obtention de bandes de cisaillement. Toutefois, ce modèle suggère l'importance des conditions aux limites sur la nature de l'écoulement.

### 1.2.2.3 Modèle phénoménologique

Dérec et collaborateurs [24] ont proposé un modèle phénoménologique décrivant la dynamique d'une variable scalaire, la fluidité noté  $a$ . Ce modèle est basé sur deux phénomènes physiques :

- dans l'état pâteux, le système vieillit continûment, les temps de relaxation tendent à devenir très longs. Il n'y a pas de temps de relaxation rhéologique intrinsèque au système.
- L'écoulement provoque des réarrangements et des fluctuations de contraintes, qui « renouvellent » le système. Autrement dit, l'écoulement fluidifie le système.

Cela est implémenté dans une adaptation simple du modèle de Maxwell, qui lie la contrainte de cisaillement  $\sigma$  au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  :

$$\partial_t \sigma = -a(t)\sigma + G_0 \dot{\gamma}, \quad (1.9)$$

$$\partial_t a = -f(a) + g(\sigma, \dot{\gamma}, a), \quad (1.10)$$

où les fonction  $f$  (qui décrit le vieillissement spontané) et  $g$  (qui décrit la fluidification induite par le cisaillement) sont des fonctions positives. Elles sont choisies de façon très générales.  $G_0$  est le module élastique du matériau. En régime stationnaire, ces équations deviennent :

$$a(t)\sigma = G_0 \dot{\gamma}, \quad (1.11)$$

$$f(a) = g(\sigma, \dot{\gamma}, a), \quad (1.12)$$

Cette approche décrit le système avec une variable spécifique au système, la fluidité. Guillemette Picard a proposé un modèle [53, 54] qui s'inscrit dans la continuité de celui

de Dérec. Elle a introduit un terme non local à la loi d'évolution locale de la fluidité. Ce terme est choisi de type diffusif. Dans ce modèle, la vitesse est orientée selon  $x$  et varie selon  $z$ . La contrainte est supposée homogène dans le milieu :  $\sigma(z, t) = \sigma(t)$ .

$$\partial_t \sigma(t) = -a(z, t)\sigma(t) + G_0 \dot{\gamma}(z, t), \quad (1.13)$$

$$\partial_t a(z, t) = -f(a(z, t)) + g(a(z, t), \sigma(t), \dot{\gamma}(z, t)) + D \partial_z^2 a(z, t). \quad (1.14)$$

$D$  est un coefficient de diffusion.

Ce modèle présente l'avantage d'introduire la notion de spatial. Cependant, il ne permet pas d'appréhender l'écoulement à une échelle microscopique. Cependant, il ne repose pas sur une description microscopique. Un lien entre cette modélisation et celle de Dérec est en cours [10].

### 1.3 Objectifs et organisation du manuscrit

Nous avons vu que l'écoulement des matériaux vitreux mous se fait via une succession d'évènements plastiques irréversibles. Ces réarrangements ont une certaine portée, typiquement quelques tailles d'objets. Afin d'exacerber leur rôle, nous avons décidé d'étudier l'écoulement d'une émulsion concentrée en milieu confiné.

L'étude de ces phénomènes nécessite des techniques à la fois résolues spatialement pour pouvoir caractériser la nature de l'écoulement mais également temporellement pour avoir accès aux phénomènes dynamiques qui peuvent être plus ou moins rapides. La microfluidique est un outil qui a été récemment utilisé pour caractériser l'écoulement de fluides complexes sous écoulement [22, 23, 48]. Le dispositif expérimental dans lequel s'écoule le fluide, appelé puce, est transparent, donc très facilement couplable à des méthodes d'analyse optiques (microscopie, microscopie confocale) ou spectroscopiques (spectroscopie raman [59], infra-rouge). L'écoulement dans un canal microfluidique, dont la largeur varie de quelques microns à quelques centaines de microns, s'apparente à l'écoulement entre deux plaques parallèles infinies identiques. Un avantage de cette technique est l'existence d'un gradient de taux de cisaillement, ce qui n'est pas le cas dans les autres dispositifs habituellement utilisés pour caractériser l'écoulement de fluides complexes.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'écoulement d'émulsions en milieu confiné, avec un dispositif de vélocimétrie par suivi de particules, résolu spatialement, mis au point au cours de ce travail avec Chloé Masselon et Jean-Baptiste Salmon. Afin de montrer la particularité de l'écoulement en milieu confiné, nous avons réalisé, en collaboration avec Guillaume Ovarlez, une expérience d'imagerie par résonance magnétique en cellule de Couette d'entrefer de 1,8 cm, qui constituera une référence en milieu non confiné (non confiné au sens de la taille caractéristique de la géométrie utilisée).

La microfluidique nous permet de faire varier la largeur du canal dans lequel s'écoule le fluide, donc le confinement, et la rugosité des parois confinant l'écoulement. En faisant

varier la rugosité des parois, nous allons montrer leur importance.

Ce manuscrit s'organise en trois parties :

- Dans la première partie, nous présenterons la rhéologie et les dispositifs classiquement utilisés. Nous montrerons qu'ils ne sont pas adaptés à l'étude des fluides dits complexes et qu'il est nécessaire d'utiliser des dispositifs résolus spatialement. Nous présenterons enfin les deux dispositifs de vélocimétrie utilisés au cours de cette thèse. Nous expliciterons la méthodologie qui permet, à partir des profils de vitesse expérimentaux, d'extraire la courbe d'écoulement. Nous validerons le dispositif expérimental de vélocimétrie par l'étude de l'écoulement d'un fluide newtonien dans différentes puces qui seront utilisées au cours de cette thèse.
- La seconde partie est consacrée à l'étude de l'écoulement d'une émulsion concentrée dans les différents dispositifs expérimentaux. Nous montrerons qu'une équation rhéologique classique permet de décrire nos données expérimentales obtenues en géométrie non confinée, alors que l'écoulement de cette même émulsion dans un canal microfluidique de  $250\ \mu\text{m}$  de large met en évidence la non unicité d'une courbe d'écoulement. Après avoir montré que les phénomènes que nous observons sont intrinsèques à l'écoulement d'une émulsion concentrée en milieu confiné, nous ferons varier le confinement et la rugosité des parois confinant l'écoulement.
- Après avoir mis en évidence des effets non locaux dans l'écoulement d'une émulsion concentrée en milieu confiné dans le chapitre précédent, nous présenterons un modèle microscopique scalaire, développé par Lydéric Bocquet et Armand Ajdari, qui permet de rendre compte de nos données expérimentales. La non localité est quantifiée par une longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement. Nous étudierons l'influence de trois paramètres : la fraction volumique en huile, la polydispersité de gouttelettes d'huile et leur taille sur cette longueur caractéristique.
- Dans l'annexe A, nous présentons, sous la forme d'un article, les travaux expérimentaux consacrés à des mesures locales en cellule de Couette pour différentes émulsions [52].

# Chapitre 2

## Description des dispositifs expérimentaux utilisés

Dans ce chapitre, nous présentons les dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés pour étudier l'écoulement d'émulsions. Dans une première partie, nous montrerons les limitations de la rhéologie classique. Puis nous présenterons les deux techniques d'analyse qui ont été utilisées pour avoir accès à des mesures locales : L'IRM (l'Imagerie par Résonance Magnétique) et la PIV (Vélocimétrie par Imagerie de Particules).

### 2.1 La rhéologie : étude de l'écoulement de fluides complexes

#### 2.1.1 Quelques définitions

Le terme « *Rhéologie* » a été inventé par E.C. Bingham en 1928. Au départ, il recouvrait une discipline extrêmement large, puisqu'il s'agissait de « *l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière* ». La rhéologie est aujourd'hui considérée comme l'étude du comportement mécanique des fluides sous écoulement.

Une expérience typique de rhéologie consiste à placer un échantillon entre deux plaques séparées d'une distance  $e$  et à appliquer une force tangentielle à l'une des plaques (figure 2.1).

On définit la contrainte appliquée au matériau comme le rapport de la force extérieure appliquée par unité de surface :

$$\sigma = \frac{F}{S}. \quad (2.1)$$

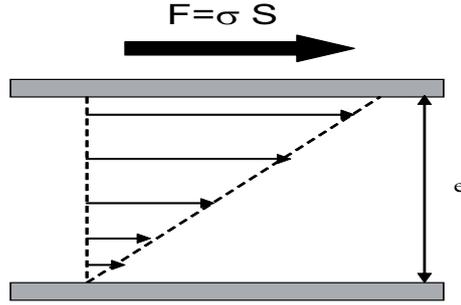


FIG. 2.1 – Principe d’une expérience de rhéologie. L’échantillon est placé entre deux plaques de surface  $S$ , distantes de  $e$ . On applique une force constante  $F = \sigma S$  à la plaque supérieure. On mesure le déplacement  $\delta$  de la plaque qui en résulte. La déformation du matériau est définie par  $\gamma = \delta/e$  et le taux de cisaillement est relié à la vitesse de déplacement de la plaque par la relation  $\dot{\gamma} = V/e$ .

Considérons deux cas limites :

- *le liquide newtonien* : en régime stationnaire, la plaque se déplace à vitesse constante. La viscosité, qui est la résistance à l’écoulement d’un fluide, est définie par  $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ . L’énergie est dissipée.
- *le solide élastique parfait* : sous l’action de la force appliquée, le solide va se déformer d’une quantité  $\gamma = \delta/e$ . Le module élastique d’un solide est défini comme le rapport de la contrainte appliquée par la déformation  $G_0 = \sigma/\gamma$ . L’énergie est emmagasinée.

En fonction de l’amplitude de la déformation qui est appliquée au matériau, nous pouvons étudier le comportement du matériau au voisinage de l’équilibre (*rhéologie linéaire*) ou le forcer à s’écouler (*rhéologie non linéaire*).

### 2.1.2 La rhéologie linéaire

Aux faibles déformations, la structure du matériau n’est pas modifiée et sa réponse est linéaire. La rhéologie linéaire permet donc d’avoir accès à des informations sur la structure du fluide à l’équilibre.

Une expérience de rhéologie linéaire consiste à appliquer à l’échantillon une déformation mécanique oscillante et à mesurer sa réponse, oscillante à la même fréquence si l’on est régime linéaire. Si la déformation appliquée est sinusoïdale, de la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t, \quad (2.2)$$

avec  $\gamma_0$  suffisamment faible pour que la réponse du matériau soit linéaire. La contrainte dans le matériau est proportionnelle à la déformation :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos (\omega t + \phi). \quad (2.3)$$

En général, il existe un déphasage  $\phi$  non nul entre la contrainte et la déformation. Ce déphasage dépend de la fréquence à laquelle on sollicite le matériau. La réponse de la contrainte peut se décomposer comme un terme qui vibre en phase avec l'excitation et un autre qui vibre en quadrature de phase.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t) \cos(\phi) - \sigma_0 \sin(\omega t) \sin(\phi) \quad (2.4)$$

Les modules élastique (ou de conservation)  $G'(\omega)$  et visqueux (ou de perte)  $G''(\omega)$  sont définis par les relations suivantes :

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\phi(\omega)), \quad (2.5)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\phi(\omega)). \quad (2.6)$$

La réponse du matériau s'écrit donc sous la forme :

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \cos(\omega t) - G''(\omega) \sin(\omega t)]. \quad (2.7)$$

Si l'on considère deux cas limites : le solide élastique et le fluide visqueux :

- *le solide élastique* : pour un solide élastique, nous avons la relation de Hooke  $\sigma = G_0 \gamma$ , où  $G_0$  est le module élastique du solide. La réponse du matériau (i.e. la contrainte) est en phase avec la déformation. Donc  $G'(\omega) = G$  et  $G''(\omega) = 0$ .
- *le fluide visqueux* : pour un fluide newtonien, nous avons la relation  $\sigma = \eta \dot{\gamma}$  où  $\eta$  est la viscosité du fluide. La réponse est en quadrature de phase avec l'excitation. Donc  $G'(\omega) = 0$  et  $G''(\omega) = \eta \omega$ .

Le comportement d'un tel fluide peut être décrit par un modèle phénoménologique : un solide élastique est modélisé par un ressort, tandis qu'un fluide visqueux le sera par un piston.

Si à la fois  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  sont non nuls, le comportement du matériau est alors intermédiaire entre le solide élastique et le fluide visqueux, on le qualifiera donc de *viscoélastique* :

- si  $G' > G''$ , le matériau est viscoélastique mais plutôt élastique,
- si  $G' < G''$ , le matériau est viscoélastique mais plutôt visqueux.

Les valeurs des modules viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  peuvent dépendre de la fréquence de sollicitation : on peut ainsi rencontrer des matériaux élastiques aux temps courts et visqueux aux temps longs. Le passage d'un régime à l'autre permet de définir un temps caractéristiques  $\tau$ . Le cas le plus simple qui décrit l'ensemble de ces considérations est le modèle de Maxwell.

## Le modèle de Maxwell

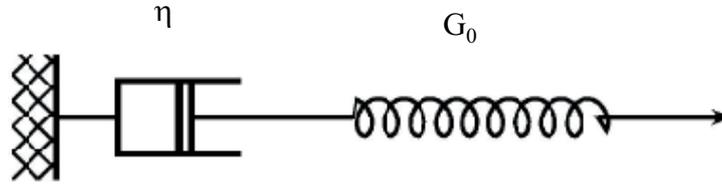


FIG. 2.2 – Modèle phénoménologique associée au fluide de Maxwell à un temps de relaxation : association en série d'un ressort de raideur  $G_0$  et d'un piston de coefficient d'amortissement  $\eta$ .

Dans le modèle de Maxwell le plus simple, on associe au fluide un temps de relaxation unique  $\tau_c$ , appelé temps de relaxation viscoélastique. Le modèle phénoménologique associé à un fluide de Maxwell est l'association en série d'un ressort de raideur  $G_0$  et d'un piston de coefficient d'amortissement  $\eta$ . Le temps caractéristique du système est défini par  $\tau_c = \eta/G_0$ .

Le comportement d'un tel matériau est élastique aux temps courts ( $t < \tau_c$ ) et visqueux aux temps longs ( $t > \tau_c$ ).  $\tau_c$  est le temps typique pendant lequel le matériau garde la mémoire de sa forme initiale après le début de l'écoulement.

Dans le cas d'éléments en série, la déformation est la somme des déformations de chacun des éléments tandis que la contrainte est la même pour tous. L'équation rhéologique qui en résulte s'écrit sous la forme :

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G_0} + \frac{\sigma}{\eta}. \quad (2.8)$$

Ce qui permet de trouver les expressions de  $G'$  et  $G''$  pour un fluide de Maxwell :

$$G'(\omega) = \frac{G_0(\omega\tau_c)^2}{1 + (\omega\tau_c)^2}, \quad (2.9)$$

$$G''(\omega) = \frac{G_0\omega\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}. \quad (2.10)$$

Une représentation des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence est donnée sur la figure 2.3.

La représentation Cole-Cole consiste à tracer  $G'' = f(G')$ , ce qui conduit à l'équation :

$$(G'' - G_0/2)^2 + G''^2 = G_0^2/4. \quad (2.11)$$

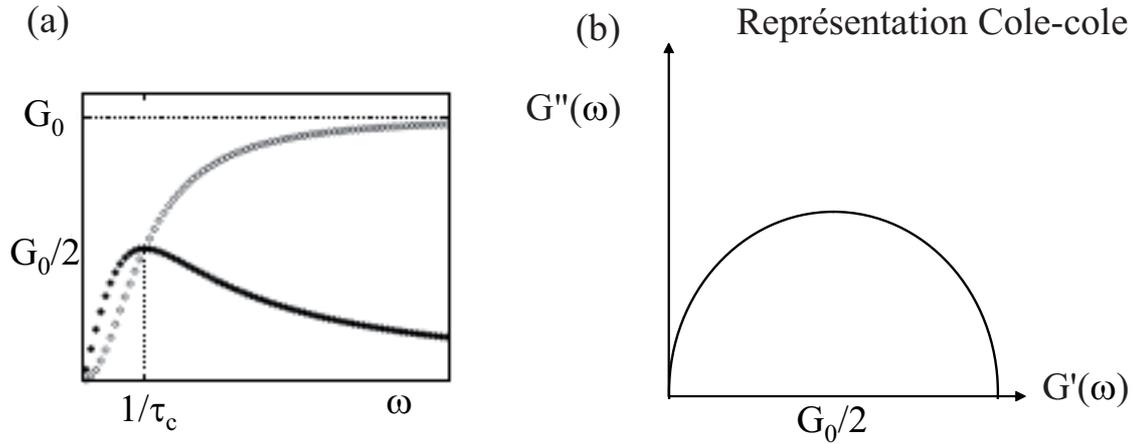


FIG. 2.3 – Comportement en régime linéaire d’un fluide de Maxwell. (a) Représentation des modules de conservation  $G'(\omega)$  et de perte  $G''(\omega)$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\omega$ . (b) Représentation Cole-Cole  $G'' = f(G')$  correspondante.

### 2.1.3 La rhéologie non linéaire

La rhéologie non linéaire correspond au domaine des grandes déformations, loin de l’équilibre. Elle correspond généralement à l’étude de la réponse en contrainte ou déformation à l’application d’un cisaillement ou d’une contrainte arbitraire (non nécessairement petit).

#### 2.1.3.1 Contrainte, taux de cisaillement et courbe de rhéologie

##### Contrainte de cisaillement

Le tenseur des contraintes  $\underline{\underline{\sigma}}$  est une représentation utilisée en mécanique des milieux continus pour représenter l’état de contrainte, c’est à dire les forces surfaciques mises en jeu au sein d’une portion déformée de l’échantillon. Pour un élément de surface  $dS$ , de normale unité  $n$ , cette force va s’écrire sous la forme :

$$d\underline{F} = \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n} dS. \quad (2.12)$$

La matrice du tenseur des contraintes  $\underline{\underline{\sigma}}$  est composée de 9 termes. Elle est symétrique donc  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ .

$$\begin{cases} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{cases} \quad (2.13)$$

Les termes diagonaux sont les contraintes normales tandis que les termes non diagonaux sont les contraintes tangentielles.

Dans un fluide en mouvement, le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + d_{ij}, \quad (2.14)$$

où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker. Le premier terme de cette équation est *la pression* et le second terme est appelé *le déviateur*.

Si l'on considère le cas de deux plans parallèles, distants de  $h$ , où les contraintes sont appliquées par un plan animé d'une vitesse  $U$ , figure 2.4. Par symétrie, les contraintes ne dépendent que de  $y$ . De plus, seules existent les contraintes de cisaillement  $\sigma = \sigma_{xy} = \sigma_{yx}$  et les contraintes normales  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{zz}$ .

Dans la suite du manuscrit, nous noterons  $\sigma$  la contrainte de cisaillement ( $\sigma = \sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ ).

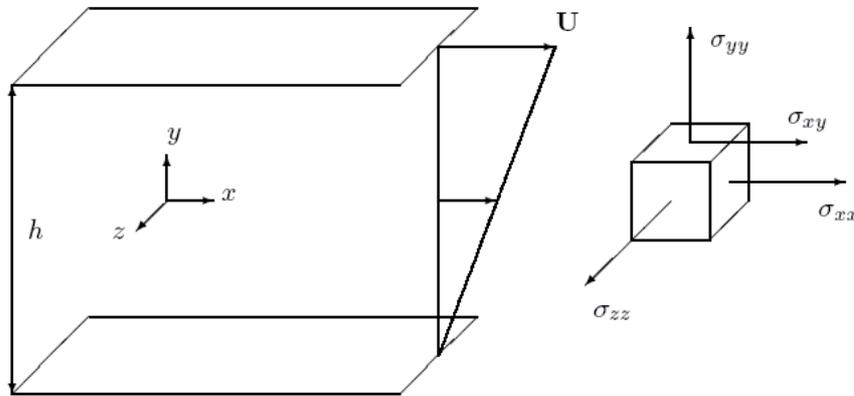


FIG. 2.4 – Figure cisaillement simple.

### Taux de cisaillement

Sous l'action des contraintes, le matériau va se déformer. Si un élément de volume est localisé initialement à la position  $M(x, y, z)$ , il sera localisé en  $M_o(x + \xi, y, z)$  à l'instant  $t$  puisque la vitesse du fluide est parallèle à l'axe  $x$  (figure 2.4). Le déplacement  $\xi$  dépend seulement de  $y$ . Un élément situé en  $M'(x, y + dy, z)$ , sera à l'instant  $t$  en

$M'_o(x + \xi + (d\xi/dy)dy, y + dy, z)$ , cf. figure 2.5. On appelle *déformation* la variation du déplacement lorsque l'on passe d'une couche à une couche infiniment voisine :

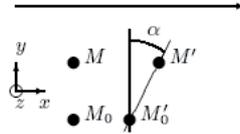


FIG. 2.5 – Déformation.

$$\gamma = \frac{d\xi}{dy} = \tan(\alpha). \quad (2.15)$$

C'est cette variation qui caractérise un mouvement de cisaillement pour lequel les différentes couches ont des déplacements relatifs les unes par rapport aux autres.

La vitesse de déformation est définie par :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{d\xi}{dy} \right) = \frac{d}{dy} \left( \frac{d\xi}{dt} \right) = \frac{dv_x}{dy}. \quad (2.16)$$

Dans le cas d'un cisaillement simple, la vitesse de déformation est égale au taux de cisaillement.

### Courbes de rhéologie

Par des mesures de contrainte appliquée au matériau ( $\sigma$ ) et de taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ), nous déterminons la courbe d'écoulement du matériau, qui est la relation  $\sigma = f(\dot{\gamma})$ .

Pour les fluides simples, cette relation est linéaire donc la viscosité est la pente de la droite obtenue. Pour les fluides complexes, il y a un couplage entre la structure et l'écoulement, qui est à l'origine de la non linéarité entre la contrainte et le cisaillement.

#### 2.1.3.2 Quelques exemples de comportement non newtoniens

- Les fluides rhéofluidifiants : la viscosité du fluide diminue quand le taux de cisaillement augmente. La rhéofluidification est rencontrée dans les systèmes de suspensions colloïdales floculées (les particules s'associent réversiblement pour former des flocs de taille finie) : elle correspond à la destruction de ces flocs sous l'action du cisaillement. Un tel comportement peut être décrit par une loi de puissance :  $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ , avec  $n < 1$ .

- Les fluides rhéoépaississants : la viscosité du fluide augmente lorsque l'on augmente le taux de cisaillement. Dans la plupart des cas connus, ce comportement n'est observé que sur une gamme limitée de taux de cisaillement. Il s'agit d'un phénomène beaucoup plus rare que la rhéofluidification et pas très bien compris. Un exemple d'un tel comportement

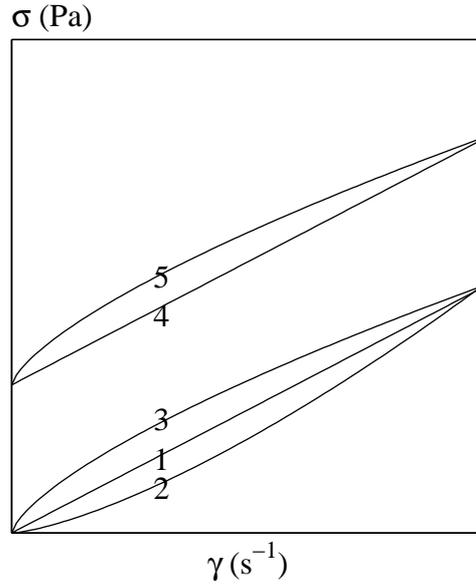


FIG. 2.6 – Différents comportement rhéologique : (1) fluide newtonien, (2) rhéoépaississant, (3) rhéofluidifiant, (4) loi de Bingham ou (5) d’Herschel-Bulkley.

est observé avec des polymères amphiphiles associatifs : la viscosité de ces solutions est pratiquement constante jusqu’à un taux de cisaillement critique où elle augmente rapidement. Ce brutal épaissement de la solution est dû à un changement de type d’association entre les macromolécules : un fort taux de cisaillement modifie les interactions intermoléculaires et conduit à la « gélification » de la solution. Ce comportement peut être décrit par une loi de puissance :  $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ , avec  $n > 1$ .

- Les fluides à seuil : Ces matériaux ne s’écoulent que si on applique une contrainte minimale appelée « *contrainte seuil* » : si la contrainte appliquée au fluide est inférieure à cette contrainte seuil, aucune déformation ne se produit, le fluide ne coule pas. Un exemple de fluide à seuil est la pâte dentifrice : elle ne peut pas sortir du tube sous l’effet de son propre poids, il faut lui appliquer une contrainte nettement supérieure pour qu’elle s’écoule.

Une loi classiquement utilisée pour ajuster le comportement des fluides à seuil est la loi de *Bingham*.

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \text{pour } \sigma < \sigma_0 \\ \dot{\gamma} = \sigma_0 + A\dot{\gamma} & \text{pour } \sigma > \sigma_0 \end{cases} \quad (2.17)$$

La loi d’*Herschel-Bulkley* s’applique pour des fluides à seuil rhéofluidifiant, comme les émulsions et les mousses :

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \text{pour } \sigma < \sigma_0 \\ \dot{\gamma} = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n & \text{pour } \sigma > \sigma_0 \end{cases} \quad (2.18)$$

### 2.1.4 Mesures rhéologiques en cellule de Couette

L'écoulement est généré par la rotation de l'un des deux cylindres concentriques formant la cellule. L'entrefer est la distance entre les deux cylindres. Pour un entrefer  $e$  suffisamment petit, tels que  $e/R_1 \ll 1$ , l'écoulement en cellule de Couette s'apparente à un écoulement de cisaillement simple. Dans l'hypothèse d'un écoulement incompressible et en négligeant les effets de bords (en haut et en bas), le champ de vitesse s'écrit sous la forme  $v(\vec{r}) = v(r)\vec{e}_\theta$ .

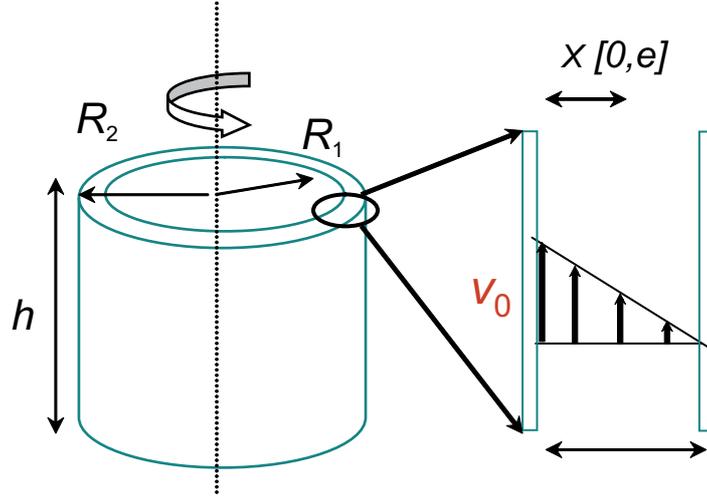


FIG. 2.7 – Exemple de cellule de Couette.  $R_1$  est le rayon du cylindre interne,  $R_2$  celui du cylindre externe et  $h$  la hauteur de la cellule.  $e = R_2 - R_1$  est la taille de l'entrefer.

En régime stationnaire, l'équation de Navier-Stokes conduit à l'expression de la contrainte tangentielle en coordonnées cylindriques  $(r, \theta, z)$  :

$$\sigma_{r,\theta} = \frac{\Gamma}{2\pi r^2 h}. \quad (2.19)$$

La contrainte tangentielle  $\sigma_{r,\theta}$  n'est pas constante dans l'entrefer et diminue en  $1/r^2$ , où  $r$  est la distance à l'axe de rotation. Le cisaillement est la dérivée de la vitesse du fluide en coordonnées cylindriques :

$$\dot{\gamma}_{r,\theta} = -r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v}{r} \right). \quad (2.20)$$

Pour avoir accès à cette valeur, il faut connaître le profil de vitesse du fluide dans l'entrefer. La mesure du couple et/ou de la vitesse de rotation de l'axe ne nous permet pas de remonter au taux de cisaillement local. Le cisaillement local est donc défini à partir de la relation le liant à la contrainte locale. Or cette relation, qui est la loi rhéologique du fluide, est inconnue au moment de l'expérience ! Il est donc nécessaire de faire une hypothèse sur le comportement rhéologique du fluide pour avoir accès à la contrainte et au cisaillement à partir des données expérimentales  $\Gamma$  et  $\Omega$ .

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

$$\begin{aligned}\langle \sigma \rangle &= \frac{R_1^2 + R_2^2}{4\pi R_1^2 R_2^2 h} \Gamma, \\ \langle \dot{\gamma} \rangle &= \frac{R_1^2 - R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega.\end{aligned}\tag{2.21}$$

Si le comportement du fluide n'est pas newtonien, il y aura un décalage entre la loi rhéologique donnée par le rhéomètre  $\langle \sigma \rangle = f(\langle \dot{\gamma} \rangle)$  et le comportement rhéologique local du fluide  $\sigma = f(\dot{\gamma})$ , comme le montre l'exemple ci-dessous :

Fluide de Bingham : la loi rhéologique pour ce fluide est donnée par la relation  $\sigma(r) = \sigma_0 + A\dot{\gamma}(r)$ . Après intégration entre  $R_1$  et  $R_2$ , la relation entre le couple et la vitesse de rotation, en cellule de Couette, est la suivante :

$$\frac{\Gamma}{2\pi h} \left( \frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) = \sigma_0 \ln \left( \frac{R_2}{R_1} \right) + A\Omega.\tag{2.22}$$

En utilisant la relation (2.21), on obtient :

$$\langle \sigma \rangle = \left[ \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \ln \left( \frac{R_2}{R_1} \right) \right] \sigma_0 + A \langle \dot{\gamma} \rangle.\tag{2.23}$$

La loi globale ne correspond pas exactement à la loi rhéologique local du fluide considéré. Cet exemple met en évidence une limitation de la rhéologie globale.

### 2.1.5 Mesures rhéologiques en cellule cône-plan

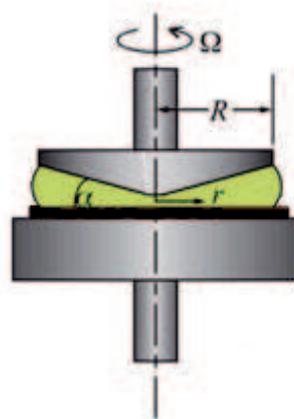


FIG. 2.8 – Exemple de cellule cône-plan.  $R$  est le diamètre du cône,  $\alpha$  l'angle de la géométrie et  $\Omega$  la vitesse de rotation de l'axe.

Dans une cellule cône-plan, l'écoulement est généré par la rotation du cône. L'angle  $\alpha$  entre la génératrice du cône et la plaque inférieure est faible.

Pour avoir accès aux grandeurs rhéologiques que sont la contrainte et le cisaillement, il faut faire des hypothèses quant à l'écoulement du fluide étudié :

- l'écoulement est homogène,
- il n'y a pas de phénomène de glissement.

Si ces hypothèses sont vérifiées et si l'on peut négliger l'inertie du rhéomètre (ie. si  $\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(v) \ll \text{div}(\underline{\sigma})$ ), alors le cisaillement est constant dans l'entrefer et proportionnel à la vitesse de rotation  $\Omega$ .

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \alpha} \quad (2.24)$$

La contrainte dans la cellule est homogène et s'exprime en fonction du couple  $\Gamma$  :

$$\sigma = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3}. \quad (2.25)$$

La contrainte et le cisaillement dans le fluide sont, pour cette géométrie, complètement définis par les mesures du couple et de la vitesse de rotation.

## 2.1.6 Limites de la « rhéologie classique »

Plusieurs phénomènes peuvent perturber les mesures de rhéologie classique.

### 2.1.6.1 Ecoulement hétérogène

Les fluides complexes sont caractérisés par l'existence d'une taille mésoscopique, comprise entre la taille de la molécule et la taille de l'échantillon, qui peut induire un couplage entre la structure et l'écoulement. C'est, par exemple, la taille d'une goutte d'huile d'une émulsion. Ce couplage entraîne parfois l'apparition d'écoulements inhomogènes : dans ce cas, des zones de viscosité différentes coexistent dans l'échantillon.

Cette situation est rencontrée par exemple dans le cas d'émulsion [6], de micelles géantes [48, 61] ou de suspension de bentonite [19].

### 2.1.6.2 Fluctuations temporelles

Des phénomènes non stationnaires et une dynamique spatio-temporelle complexe ont été observés pour certains fluides. C'est par exemple le cas des solutions de micelles géantes [48, 61]. Il apparaît nécessaire de disposer de méthodes permettant de relier ces fluctuations à des propriétés de l'écoulement.

### 2.1.6.3 Phénomène de glissement

Les mesures de rhéologie peuvent être perturbées par des phénomènes de glissement intervenant à l'interface solide-liquide [49, 37]. Ce glissement est en général attribué à l'existence d'une couche de lubrification peu visqueuse au voisinage des parois. Le cisaillement mesuré par le rhéomètre correspond alors au cisaillement « vrai » de l'écoulement en volume auquel s'ajoute la contribution de ces films de lubrification [3].

### 2.1.6.4 Nécessité de nouvelles techniques de caractérisation

Il ressort des points précédents que la rhéologie classique n'est pas suffisante pour caractériser l'écoulement de certains fluides complexes : avoir une description moyennée de l'écoulement n'est pas adaptée pour étudier les écoulements inhomogènes. L'étude de ces phénomènes nécessite une approche locale.

La première technique de mesure locale qui a été développée est l'imagerie par résonance magnétique par Callaghan [14] puis par Coussot [19]. Puis des techniques de suivi de particules ont été mises au point, que ce soit par diffusion de la lumière [60], par vélocimétrie ultrasonore [6, 5] ou par imagerie de particules [1]. Cette dernière technique a été adaptée à des dispositifs microfluidiques [22, 62, 48].

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux techniques de caractérisation résolues spatialement : l'imagerie par résonance magnétique en cellule de Couette et la vélocimétrie par imagerie de particules en microfluidique.

## 2.2 L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)

Cette technique, non intrusive, permet d'imager des champs de vitesse dans les fluides complexes cisailés. Elle a été utilisée par Callaghan pour étudier l'écoulement de micelles géantes [12, 26, 35]. Ces expériences ont montré pour la première fois l'existence de bandes de cisaillement dans des systèmes semi-dilués de micelles géantes. Cette technique a aussi été utilisée par Coussot pour étudier la transition pâte-fluide dans les systèmes concentrés [19].

Nous avons réalisé les expériences d'IRM au Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (LMSGC), à l'université de Marne la vallée, en collaboration avec Guillaume Ovarlez et Stéphane Rodts.

### 2.2.1 Principe général

L'IRM permet de mesurer différentes propriétés internes du matériau utilisé. La méthode est basée sur la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du proton : le noyau d'hydrogène est doté d'un moment cinétique ou « spin »  $\vec{S}$  auquel est associé un moment magnétique  $\vec{m}$ . En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques sont

orientés aléatoirement du fait de l'agitation thermique, de sorte que l'aimantation macroscopique résultante est nulle.

La présence d'un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$ , colinéaire à l'axe  $z$  (cf. figure 2.9), entraîne la polarisation du système des spins et l'alignement d'une proportion de moments magnétiques avec le champ appliqué. Dans cette situation, l'aimantation du système n'a pas de composante transverse.

Si on superpose à  $\vec{B}_0$  un champ électromagnétique tournant  $\vec{B}_1$ , le moment magnétique a alors une composante transverse qui va faire apparaître un signal de radiofréquence. Ce dernier va être recueilli par une antenne et observé au cours du temps.

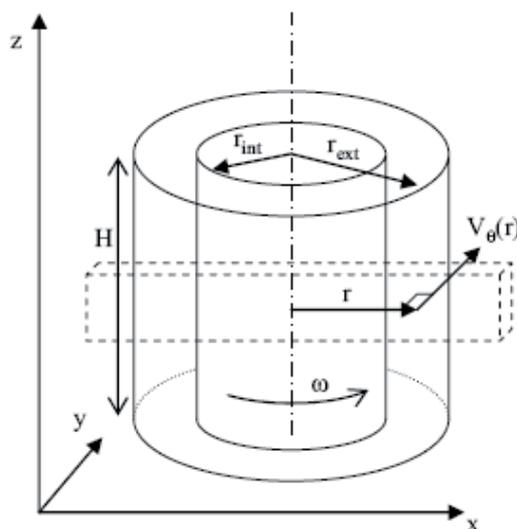


FIG. 2.9 – Schéma du rhéomètre Couette insérable dans l'IRM. La zone en pointillés indique la zone sélectionnée pour la mesure du champ de vitesse.

Les grandeurs de base que l'on mesure sont les temps de relaxation des spins, c'est à dire le temps que va mettre un spin pour retrouver sa position initiale. On distingue deux temps de relaxation :

- partant de l'état d'équilibre où les spins sont désorientés, on applique un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  suivant  $z$ . On relâche ce champ et on mesure le temps nécessaire pour que les spins relaxent vers une valeur équivalente à 63% de la valeur de l'aimantation dans l'état d'équilibre. Ce temps de relaxation libre induit par précession libre du spin du proton est appelé  $T1$ .
- partant de l'état d'équilibre, on applique aux spins un champ magnétique  $\vec{B}_0$  selon  $z$  mais également un champ magnétique  $\vec{B}_1$  ayant des composantes dans les directions  $x$  et  $y$ . On est alors dans le cas de la procession forcée avec une mise en phase des spins. Le temps de relaxation ainsi mesuré est appelé  $T2$ . Il correspond au temps mis pour que l'aimantation transverse atteigne 37% de sa valeur initiale.

### 2.2.1.1 Mesure de vitesse

Les mesures de vélocimétrie par l'IRM à l'intérieur de la géométrie de Couette sont obtenues à partir de la méthode développée par Hanlon et collaborateurs [32] et modifiée par la suite par Raynaud et collaborateurs. La séquence RMN utilisée est représentée sur la figure 2.10.

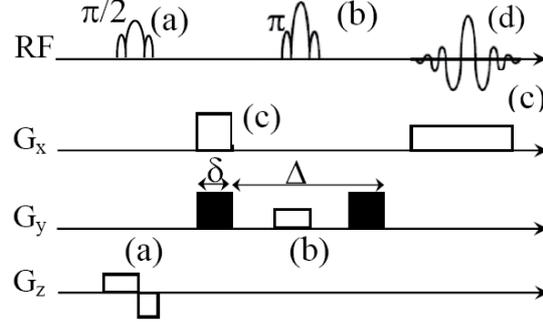


FIG. 2.10 – Séquence RMN pour la mesure de la vitesse.

Elle est basée sur la méthode PFG (Pulsed Field Gradient) ou gradient de champ pulsé. Deux émissions successives de radiofréquence, couplées avec des gradients de champs notés (a) et (b), sélectionnent respectivement dans les directions  $x$  et  $z$  un barreau virtuel le long d'un diamètre de la cellule de Couette (figure 2.9). La paire de gradients « de codage » d'amplitude  $G$ , de durée  $\delta$  et séparés de  $\Delta$  dans la direction  $y$  (en noirs) introduit, dans le signal RMN local, un fort changement de phase proportionnel à la vitesse ortho-radiale à l'intérieur de l'écoulement (équation 2.26). Les champs de gradients, appliqués dans la direction  $x$  (c), permettent de récupérer les informations spatiales précises sur le signal RMN à l'intérieur du barreau au temps de mesure du signal (d).

$$\phi(r) = \gamma G \delta \Delta V_{\theta}(r), \quad (2.26)$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau étudié.

Le signal RMN provenant des spins évolue durant le temps  $\Delta$  entre deux gradients de champ et cela proportionnellement au déplacement du gradient appliqué dans la zone de mesure. Pour obtenir un profil de vitesse simple, seulement deux images doivent être acquises, chacune ayant des phases différentes. Les deux phases issues des images sont alors soustraites pour permettre de calculer les vitesses dans la zone de mesure et donc de construire le profil de vitesse du matériau étudié.

Les réglages RMN permettent de modifier le nombre d'accumulation de signal (i.e. le nombre d'images) pris pour mesurer les vitesses. Plus ce dernier va être grand, plus le rapport signal sur bruit sera bon. Le profil de vitesse est moyenné sur le nombre d'accumulation de signal. Les résolutions spatiales et temporelles dépendent des réglages RMN.

Les détails de la séquence et l'application à la rhéologie sont détaillés dans les références [58, 51].

### 2.2.1.2 Mesure de densité

La difficulté des mesures de densité dans le cas des émulsions se situe dans la similarité de fréquences de résonance des deux phases. Les fréquences de résonance sont représentées en pic d'intensité de signal en fonction de la fréquence de déplacement chimique des divers éléments constituant le matériau par rapport à la fréquence de résonance du proton qui est de 20 MHz (spectre RMN), qui est la transformée de Fourier du signal temporel (figure 2.11).

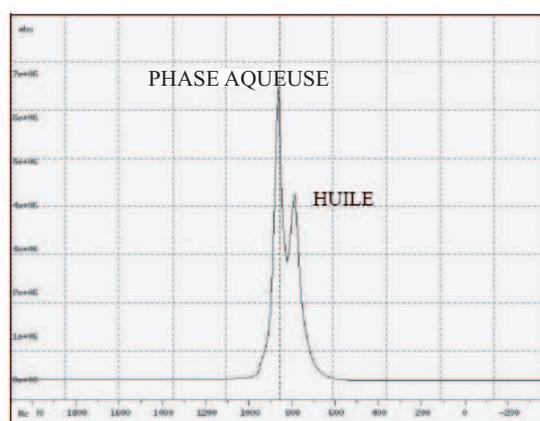


FIG. 2.11 – Spectre RMN de la phase aqueuse et de l'huile.

Une nouvelle technique a été mise au point pour discriminer les deux espèces. Elle est basée sur la mesure des temps de relaxation  $T_1$  de la phase aqueuse et de l'huile à différents moments de leurs courbes de relaxation respectives.

Le signal peut s'écrire sous la forme :

$$S_{local} = (1 - e^{-\frac{t}{T_w}})S_w + (1 - e^{-\frac{t}{T_o}})S_o, \quad (2.27)$$

où  $T_o$  et  $T_w$  sont les temps de relaxation respectifs de l'huile et de la phase aqueuse,  $S_o$  et  $S_w$  sont respectivement le signal local de l'huile et de la phase aqueuse. Le but est d'annuler une composante du signal pour n'avoir le signal que d'une seule espèce. Ceci est réalisé en prenant des valeurs de  $S_o$  et  $S_w$  à trois temps différents. On remonte alors à l'intensité des deux phases dans la zone de mesure à partir de la densité de protons de l'huile et de l'eau. Pour déterminer la concentration respective de chacune des espèces, on se base sur une mesure de référence du matériau homogène et de la formulation étudiée. A partir de mesures simples, nous sommes alors capables de déterminer des profils locaux de densité en huile et en phase aqueuse dans l'entrefer.

## 2.2.2 Dispositif expérimental

L'échantillon est inséré dans une cellule de Couette (figure 2.9). L'entrefer est relativement large : 1,8 cm ( $R_i = 4,2$  cm,  $R_e = 6$  cm,  $H = 11$  cm). Du papier de verre est collé sur les parois pour éviter le glissement. La géométrie est insérée dans un spectromètre IRM vertical de 0,5 T, soit 21 MHz en proton (24/80 DBX, Brücker).

Les mesures IRM nous permettent d'avoir la vitesse locale orthoradiale et la concentration locale en huile en tout point du gap, avec une résolution de 0,5 mm. La zone de mesure est prise au centre de l'échantillon (figure 2.9), ce qui permet de minimiser les effets perturbateurs dus au cylindre interne en rotation : effet de bords, creusement ou hétérogénéités verticales au niveau de la surface libre et au fond de la cuve. La zone de mesure correspond à un barreau de 5 cm de haut, 1 cm de large et 17 cm de long.

## 2.2.3 Analyse des données

Nous avons vu dans le paragraphe précédent comment obtenir un profil de vitesse pour une vitesse de rotation du cylindre interne donnée.

La contrainte tangentielle locale dans l'entrefer est calculée à partir de l'équation de Navier-Stokes en régime stationnaire. Son expression en coordonnées cylindriques est :

$$\sigma_{r,\theta} = \frac{\Gamma}{2\pi r^2 H}, \quad (2.28)$$

où  $\Gamma$  est le couple,  $H$  la hauteur de la cellule de Couette,  $r$  la distance par rapport à l'axe de rotation.

Le cisaillement est la dérivée locale du profil de vitesse du fluide en coordonnées cylindriques :

$$\dot{\gamma} = -r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v}{r} \right). \quad (2.29)$$

Nous obtenons ainsi les profils de vitesse et la courbe de rhéologie locale du matériau étudié.

## 2.3 La microfluidique

La microfluidique est une branche récente de la mécanique des fluides. Elle s'est développée avec une volonté de miniaturisation, et est actuellement largement utilisée pour étudier des écoulements à la fois liquides et gazeux.

Une conséquence de la miniaturisation est que le nombre de Reynolds mis en jeu dans des écoulements à ces échelles est faible.

$$Re = \frac{\rho L v}{\eta}, \quad (2.30)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du fluide,  $\eta$  sa viscosité,  $v$  sa vitesse dans un canal de taille caractéristique  $L$ .

Si l'on considère une solution de viscosité 100 mPa·s, de masse volumique 1000 kg·m<sup>-3</sup>, se déplaçant à une vitesse de 1 cm·s<sup>-1</sup> dans un canal de 100  $\mu$ m, le nombre de Reynolds associé à l'écoulement vaut 0,001. Le nombre de Reynolds étant le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses, ce sont les effets visqueux qui prédominent à ces échelles. En conséquence, les écoulements en microfluidique sont généralement laminaires.

Au cours de cette thèse, nous avons cherché à coupler la microfluidique à différentes techniques d'analyse pour étudier l'écoulement d'émulsions en milieu confiné.

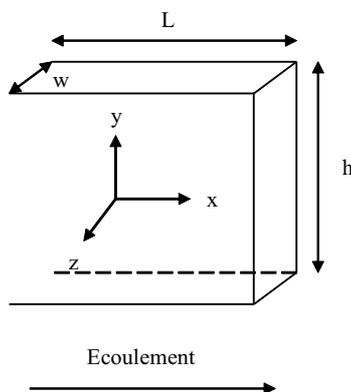


FIG. 2.12 – Schéma d'un canal microfluidique dans un canal à fort rapport d'aspect ( $w \ll L$  et  $w \ll h$ ).  $w$  est la largeur du canal,  $L$  sa longueur et  $h$  sa hauteur.

L'écoulement à mi-hauteur de la puce représentée sur la figure 2.12 peut être assimilé à l'écoulement entre deux plaques infinies parallèles identiques. Nous avons cherché à réaliser des puces microfluidique avec un fort rapport d'aspect hauteur sur largeur, ie.  $h/z \gg 1$ .

### 2.3.1 La puce

La microfluidique s'est largement développée autour de la technologie PDMS [25] (PolyDiMéthylSiloxane). Mais cette technologie présente deux inconvénients majeurs pour l'étude que nous voulions réaliser :

- il n'est possible de réaliser des puces à fort rapport d'aspect largeur sur hauteur, ie. des « fentes » mais il n'est technologiquement pas possible d'obtenir un fort rapport d'aspect hauteur sur largeur, ie. des canyons.
- le PDMS est un matériau « déformable » : lorsqu'un fluide visqueux coule à l'intérieur d'un canal en PDMS, celui-ci va se déformer en fonction du débit ou de la pression imposée. Le canal va gonfler de façon non uniforme sur toute sa hauteur. Il ne sera donc pas possible d'avoir un canal de largeur constante pour une série d'expériences où l'on fait varier le débit.

Pour pallier ces problèmes, nous avons réalisé des puces en verre, avec deux états de surface différents : surfaces lisses et rugueuses.

### 2.3.1.1 Puces rugueuses

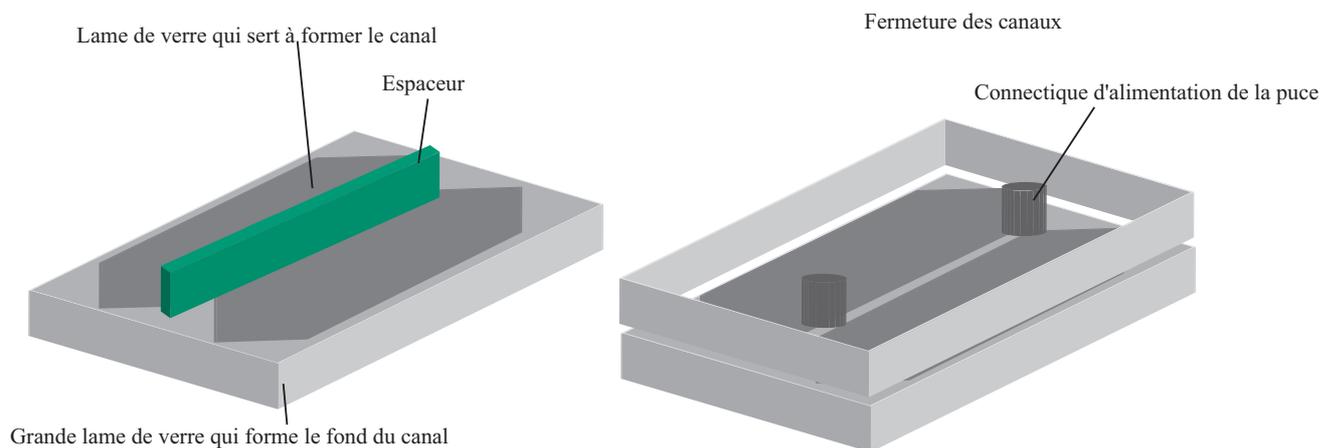


FIG. 2.13 – Obtention de dispositif à partir de lame de verre. Deux lames sont assemblées sur la grande lame pour former des canaux dont la largeur est ajustée par l'espaceur. La géométrie désirée est scellée grâce à un adhésif optique et une lame de verre préalablement percée de trous d'injection. Les canaux obtenus ont une section rectangulaire et sont entièrement en verre.

Ces puces sont « faites maison » : nous avons utilisé une méthode simple d'assemblage de lame de verre développée par Pierre Guillot au laboratoire [31]. Cette technique ne permet pas de fabriquer des systèmes complexes mais elle permet d'obtenir rapidement des puces totalement en verre et de choisir la largeur du canal en prenant un espaceur adapté. La première étape consiste à fixer les deux lames de verre qui vont nous servir de canal sur une « lame support ». Une fois la forme désirée obtenue, ces deux lames sont placées sur une grande lame de verre (qui va servir de fond au canal) recouverte de colle UV (NOA 61, portland product). Une grande lame de verre sur laquelle nous avons préalablement percé deux trous (un pour l'injection et un pour la sortie) est ensuite utilisée pour fermer le canal (figure 2.13). La puce est alors exposée aux UV. On met un cache au niveau du canal pour que la colle ne réticule pas au moment de l'exposition et ne bouche le canal. Le canal est alors rincé à l'éthanol et de l'acétone pour enlever les résidus de colle qui n'ont pas réticulés (figure 2.13). Une fois la puce obtenue, la connectique d'alimentation de la puce est collée avec de la colle epoxy (Araldite 5 minutes).

La hauteur des canaux ainsi obtenus est celle de la lame de verre, 1 mm dans notre cas. La largeur et le parallélisme du canal sont vérifiés à posteriori. La longueur de la puce dépend de la longueur des lames de verre ayant servi à faire le canal (6,5 ou 14 cm). La

rugosité de ces canaux est celle du bord des lame qui nous ont servi à faire la puce (figure 2.14).

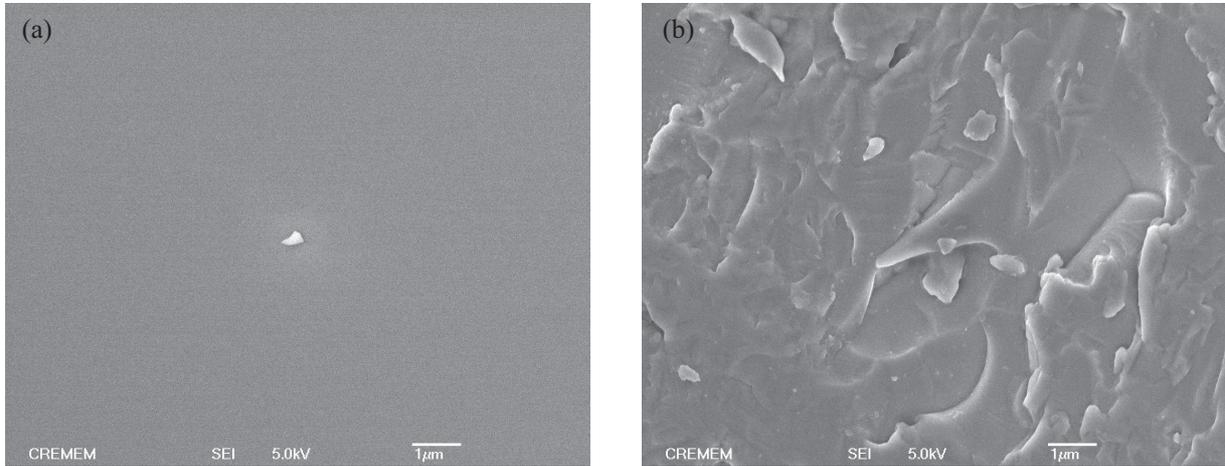


FIG. 2.14 – Images prises au microscope électronique à balayage des états de surface des puces utilisées. (a) Morceau de capillaire commercial lisse. La « tâche » au centre de la photo est une poussière qui nous a servi à faire la mise au point. (b) Bord des lames de microscope ayant servi à faire les puces rugueuses. L'échelle est identique sur les deux figures,  $1 \mu\text{m}$ .

Dans la suite du manuscrit, nous appellerons ces puces : *canyons*.

### 2.3.1.2 Puces lisses

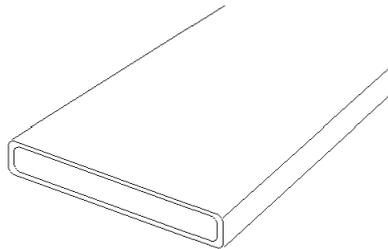


FIG. 2.15 – Exemple de capillaire rectangulaire en verre.

Les puces lisses sont des capillaires en verre commerciaux de section rectangulaire (Composite Metal Service), avec un rapport d'aspect 20 (figure 2.21). Ces capillaires sont collés sur une lame de verre préalablement sablée pour permettre l'utilisation d'un objectif à immersion. Nous collons ensuite aux deux extrémités du capillaire la connectique d'alimentation avec de la colle epoxy. Nous utilisons une connectique spéciale qui nous permet

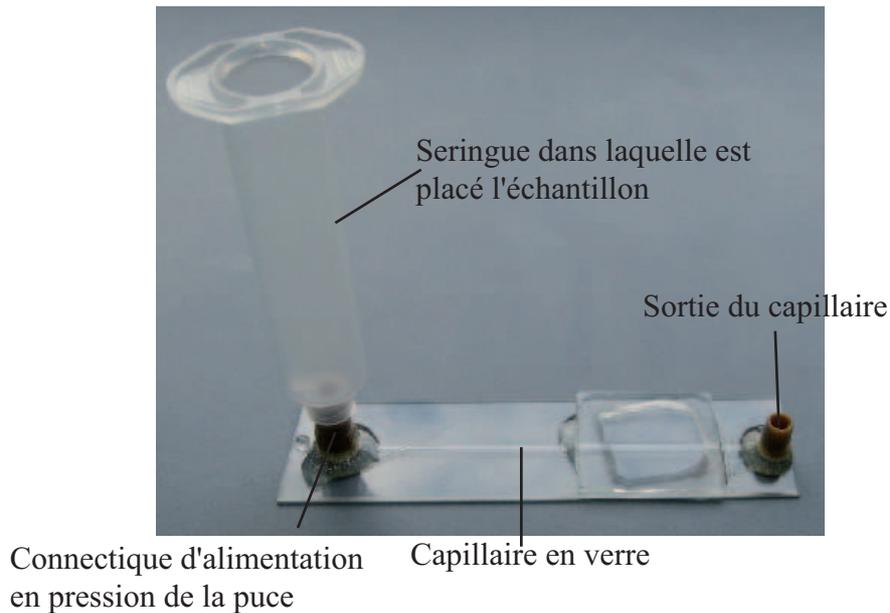


FIG. 2.16 – Exemple de puce réalisée avec un capillaire commercial.

relier directement la seringue de pression contenant l'échantillon à l'entrée de la puce, sans utiliser de tube.

Dans la suite du manuscrit, nous appellerons ces puces : *capillaires*.

### 2.3.1.3 Récapitulatif des dispositifs microfluidiques utilisés

Les caractéristiques des puces microfluidiques utilisées sont récapitulées dans la table 2.1. Tous ces systèmes sont entièrement en verre, de section rectangulaire.

TAB. 2.1 – Caractéristiques des puces utilisées.  $L$  est la longueur de la puce,  $w$  sa largeur et  $h$  sa hauteur. L'état de surface rugueux et lisse correspondent respectivement aux puces obtenues par collage de lame de verre et aux capillaires commerciaux.

L (cm)	$w$ ( $\mu\text{m}$ )	h (mm)	état de surface
14	250	1	<i>rugueux</i>
6,5	250	1	<i>rugueux</i>
6,5	125	1	<i>rugueux</i>
6,5	85	1	<i>rugueux</i>
10	112	2	<i>lisse</i>
10	56	1	<i>lisse</i>

## 2.3.2 La Vélocimétrie par Imagerie de Particules (PIV)

Cette technique consiste à déterminer le champ de vitesse d'un fluide sous écoulement en filmant des particules réfléchissantes ou fluorescentes introduites dans l'échantillon. Une limitation majeure de la PIV est qu'elle ne s'applique qu'aux matériaux transparents.

### 2.3.2.1 Principe général

Le fluide estensemencé de particules colloïdales fluorescentes, traceurs de l'écoulement, et nous suivons leur déplacement dans une tranche de l'écoulement en enregistrant des couples d'image. Avec notre dispositif expérimental, le temps  $\delta t$  entre les deux images du couple est parfaitement contrôlé et varie entre  $3 \mu\text{s}$  et  $1 \text{ s}$ .

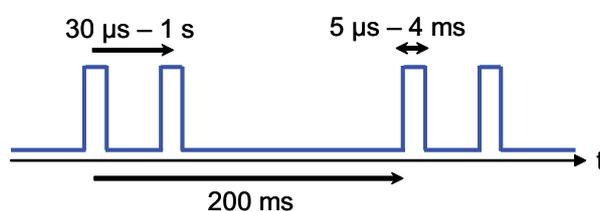


FIG. 2.17 – Schéma du fonctionnement de notre dispositif expérimental.

Le laps de temps entre les deux images d'un couple doit être adapté à la vitesse de l'écoulement :

- il ne doit pas être trop faible pour que le déplacement des traceurs soit significatif afin que notre mesure ne soit pas entachée d'une erreur trop grande ;
- il doit être suffisamment court pour que les traceurs ne sortent pas du champ d'observation et pour être sûr d'identifier la même particule sur deux images d'un même couple.

Typiquement, on adapte le  $\delta t$  pour que le déplacement des traceurs entre deux images d'un couple soit compris entre 20 et 60 pixels. Ce qui nous permet d'avoir accès à une gamme de vitesse comprise entre  $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Afin de déterminer le déplacement des particules pendant ce  $\delta t$ , nous effectuons la corrélation d'intensité. Dans le cas d'un écoulement homogène, la corrélation s'effectue sur l'ensemble de l'image alors qu'elle est réalisée tranche par tranche dans le cas d'un écoulement non homogène.

Nous avons utilisé un dispositif expérimental monté par Jean-Baptiste Salmon au sein du laboratoire et développé avec la société R et D vision<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>[www.rd-vision.com](http://www.rd-vision.com)

### 2.3.2.2 Dispositif expérimental

Un microscope à fluorescence (Olympus IX71) est équipé d'une platine motorisée  $x$   $y$ , d'un objectif dont la course peut être contrôlée par un piezzo-électrique (Polytec PI P-725) et d'une caméra sensible (Hamamatsu C8484-05CP) couplée à un intensificateur de lumière. La course du piezzo-électrique est de  $460 \mu\text{m}$ , ce qui est suffisant pour traverser la paroi du capillaire ( $100 \mu\text{m}$ ), le fluide et sortir du capillaire. Le tout est commandé par l'ordinateur. La fluorescence nous permet d'avoir une bonne résolution en  $z$ .

Le dispositif utilise un photomultiplicateur qui permet de faire des couples d'images, espacés de seulement quelques  $\mu\text{s}$ . Ces couples d'images sont enregistrés à la cadence de la caméra. L'acquisition n'est donc pas rapide au sens classique du terme mais permet de sonder des déplacements rapides à une cadence classique.

Les traceurs fluorescents utilisés sont des latex fluorescents (Invitrogen Fluorospheres  $1\mu\text{m}$  de diamètre) à une fraction massique de  $10^{-5}$ . Cette concentration est faible pour ne pas perturber l'écoulement et pour minimiser le bruit de fond dû aux particules qui ne sont pas dans le plan focal. Les images sont enregistrées sur une caméra CCD. Le dispositif est contrôlé par ordinateur grâce au logiciel HIRIS, développé par R et D vision.

L'écoulement, dans tous nos dispositifs, est contrôlé en imposant une perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal. L'échantillon, préalablement centrifugé pour éliminer les bulles d'air, est placé dans une seringue de pression directement connectée à l'entrée de la puce afin d'éviter toute perte de charge supplémentaire. Nous contrôlons parfaitement la pression appliquée à la seringue grâce à un régulateur de pression Fluigent MFCS-4C pour des pressions inférieures à 1 bar et SMC pneumatiques ITV2030 pour des pressions plus élevées. Pour les régulateurs Fluigent, la précision est de 1 mbar alors qu'elle est de 10 mbar pour les régulateurs SMC. La sortie de la puce est à la pression atmosphérique.

### 2.3.2.3 Mesure de vitesse par corrélation d'intensité

Pour mesurer le vecteur déplacement dans le plan d'observation, nous effectuons une corrélation d'intensité entre deux images d'un même couple, séparées de  $\delta t$ .

Nous cherchons à maximiser le recouvrement entre les deux images en les faisant « coulisser » l'une par rapport à l'autre. Le maximum de la corrélation est obtenu lorsque les deux spots se superposent parfaitement. Le déplacement de la particule pendant le temps  $\delta t$  est déduit du maximum de la corrélation de l'image.

Mathématiquement, chaque image de taille  $m \times n$  pixels est représentée par une matrice  $M$ , de taille  $m \times n$  dont les éléments sont les niveaux de gris de chaque pixel. La taille des images est de  $1344 * 1024$  pixels en binning  $1 * 1$  et  $672 * 512$  pixels en binning  $2 * 2$ . La caméra utilisée est une caméra 12 bits, les niveaux de gris varient donc entre 0 (noir) et 4095 (blanc).

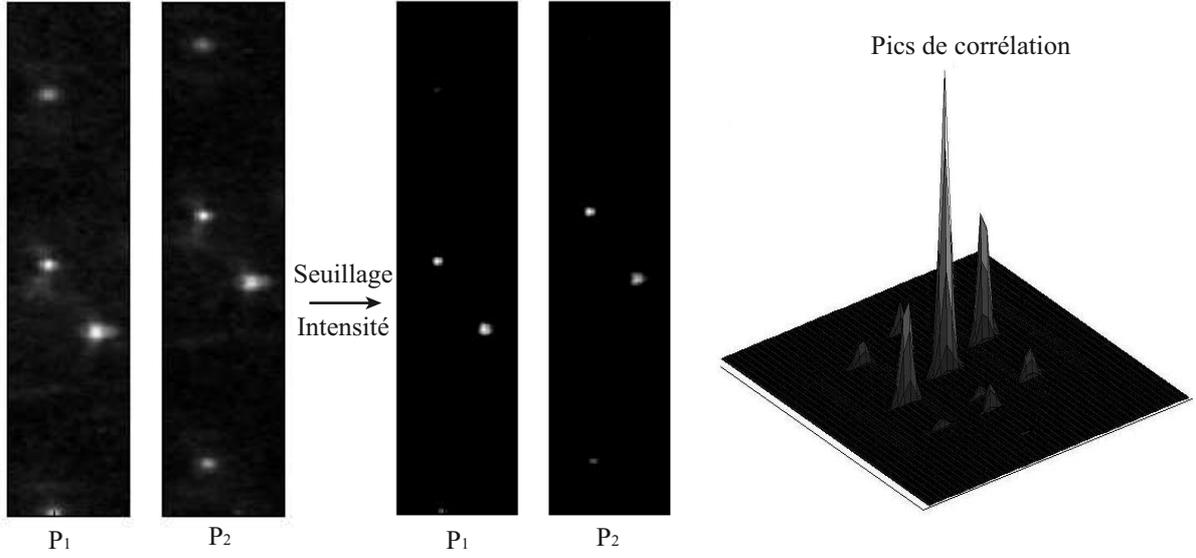


FIG. 2.18 – Principe de la corrélation d'intensité.  $P_1$  et  $P_2$  sont deux tranches de deux images d'un même couple, séparées de  $\delta t$ . Après seuillage des images, le déplacement des traceurs est déterminé par la position du maximum de la fonction de corrélation entre deux images.

Pour déterminer le déplacement du motif d'intensité correspondant à une même particule entre deux images  $M$  et  $N$  d'un même couple, capturées aux temps  $t_1$  et  $t_2$ , on cherche à maximiser la corrélation  $\phi_{M,N}(x, y)$  entre ces deux images.

$$\phi_{M,N}(x, y) = \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} M(i, j)N(i + x, j + y). \quad (2.31)$$

Pour éviter d'avoir un pic de corrélation correspondant à un déplacement nul, on soustrait à chaque image sa valeur moyenne :

$$\phi_{M,N}(x, y) = \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} (M(i, j) - \overline{M})(N(m + x, n + y) - \overline{N}), \quad (2.32)$$

Le temps de calcul de la fonction de corrélation peut être long si la taille de l'image est importante. Pour diminuer ce temps, on peut utiliser le formalisme des transformées de Fourier rapides (F.F.T. Fast Fourier Transform) qui permet de minimiser le nombre d'opérations effectuées. La fonction de corrélation est donc calculée de la façon suivante :

$$\phi_{M,N}(x, y) = TF^{-1}(TF(M).TF^*(N))(x, y) \quad (2.33)$$

où  $TF$  et  $TF^{-1}$  désignent la transformée de Fourier rapide et son inverse,  $TF^*$  est le conjugué.

Pour optimiser le temps de calcul, il est préférable que la taille des images soit une puissance entière de 2. Tous les calculs de corrélation au cours de cette thèse ont été effectués par le logiciel Matlab.

#### 2.3.2.4 Mesure de vitesse en capillaire

Dans cette géométrie, à une altitude  $z$  correspond un point du profil de vitesse. À une altitude donnée, l'écoulement est considéré comme homogène et donc la corrélation s'effectue sur toute l'image. Les images sont enregistrées au centre du capillaire pour s'affranchir des effets de parois, et suffisamment loin de l'entrée pour avoir les profils de vitesse en régime stationnaire.

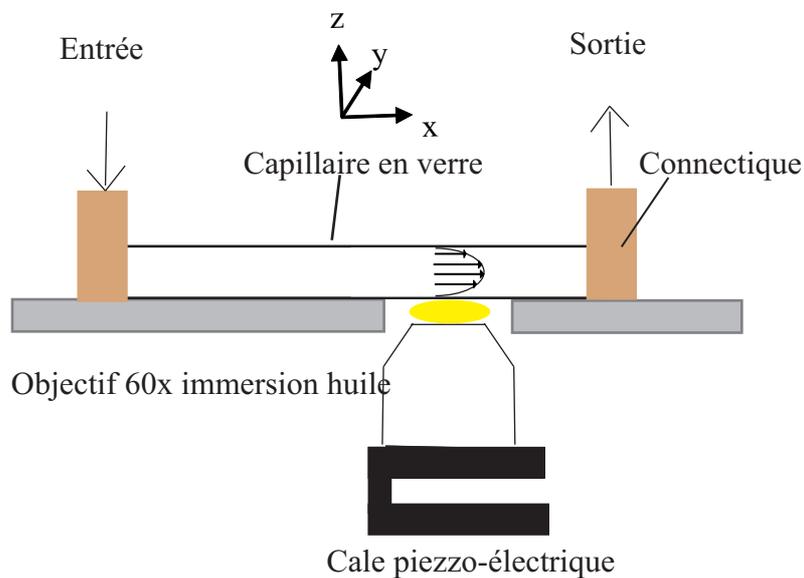


FIG. 2.19 – Mesure des profils de vitesse en capillaire.

Le seuillage des images dans cette géométrie est plutôt simple : nous utilisons un objectif à immersion huile, de grande ouverture numérique, dont la profondeur de champ est petite. Un latex situé dans le plan focal a une intensité beaucoup plus importante qu'un autre légèrement défocalisé. Nous pouvons ainsi discriminer facilement les latex focalisés. Le logiciel HIRIS nous permet d'enregistrer un couple d'images que si l'intensité maximum de l'image est supérieure à un seuil déterminé préalablement, qui correspond au seuil de l'image. Ce qui nous permet d'être sûr que sur chaque couple d'image, nous avons au moins un latex situé dans le plan focal. Nous enregistrons 100 couples par position pour avoir une bonne statistique.

Pour reconstruire le profil de vitesse sur toute la hauteur du capillaire, il faut être capable de contrôler le déplacement du plan focal de l'objectif de microscope, qui sélectionne la tranche de l'écoulement dont on veut mesurer la vitesse. Pour cela, on utilise une cale piezzo-électrique. Le déplacement de cette cale est piloté par l'ordinateur.

L'utilisation d'un objectif à immersion crée un dioptre plan à cause du défaut d'adaptation d'indice entre le système huile d'immersion-paroi en verre du capillaire (d'indice optique  $n_h = 1,517$ ) et le système étudié (d'indice optique  $n_e = 1,4$ ). Lorsque que la cale piezzo-électrique se déplace d'une quantité  $\delta_{piezzo}$ , le plan focal se déplace de  $\delta_{vrai}$  :

$$\delta_{vrai} = \frac{n_e}{n_h} \delta_{piezzo}. \quad (2.34)$$

Des traceurs sont adsorbés sur le mur du bas et du haut du capillaire, ce qui nous permet de déterminer la position des murs au  $\mu\text{m}$  près.

En procédant ainsi, nous connaissons la position des murs, l'altitude  $z$  à laquelle nous enregistrons les images, le déplacement des traceurs à cette altitude, le temps entre deux images d'un couple. Nous pouvons ainsi reconstruire le profil de vitesse du fluide considéré dans le capillaire.

### 2.3.2.5 Mesure de vitesse en canyon

Dans cette géométrie, les images sont enregistrées à mi-hauteur du canal pour négliger l'effet des plaques supérieure et inférieure, suffisamment loin de l'entrée pour que le régime stationnaire soit atteint (figure (2.20)). Les puces ayant un fort rapport d'aspect, l'écoulement peut être considéré comme un écoulement entre deux plaques parallèles infinies identiques.

Avant de commencer une expérience, nous prenons une image en lumière blanche pour connaître exactement la position des murs.

L'écoulement a lieu selon l'axe  $x$  et la vitesse en régime stationnaire ne dépend que de  $z$  (figure 2.20).

Dans cette géométrie, à une position dans le canal en  $z$  correspond un point du profil de vitesse. Contrairement à l'écoulement dans un capillaire, l'écoulement n'est pas homogène et la corrélation d'intensité se fera tranche par tranche. La largeur d'une tranche est de 8 pixels. A chacune de ces boîtes correspond un point du profil de vitesse. Le seuillage de l'intensité s'effectue sur l'image entière. Les latex proches des parois sont moins intenses que ceux au centre du canal à cause du fort rapport d'aspect.

Nous utilisons des objectifs longue distance de travail, ceux à immersion ne nous permettent pas de focaliser à mi-hauteur du canal.

Pour avoir un profil de vitesse, nous faisons la corrélation sur 225 couples d'images, ce qui nous permet d'avoir une bonne statistique et diminuer l'incertitude sur la mesure du déplacement des latex et donc sur la vitesse.

En procédant ainsi, nous connaissons la position des murs, la position dans le canal et la vitesse correspondante, nous pouvons ainsi reconstruire le profil de vitesse pour une perte de charge donnée.

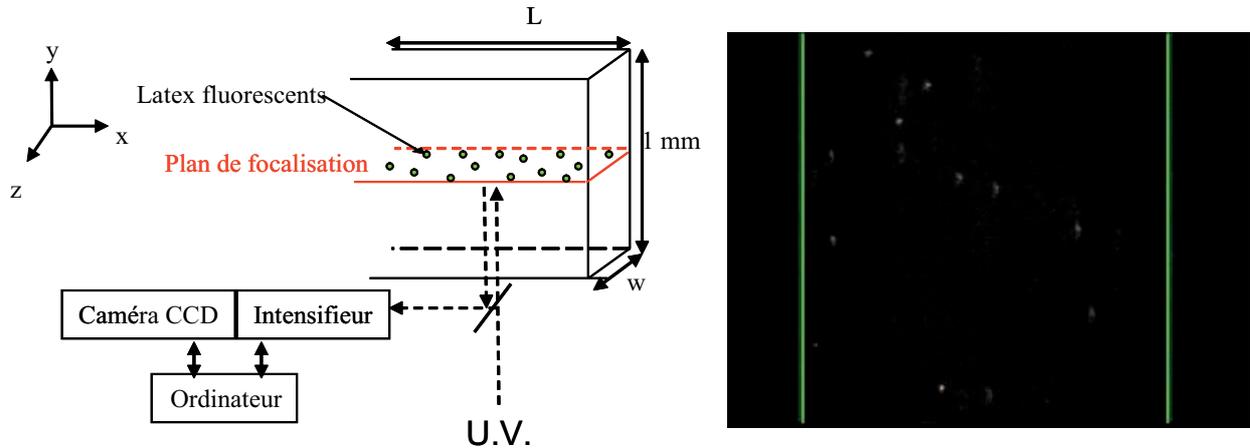


FIG. 2.20 – Mesure des profils de vitesse en canyon. *Gauche* Schéma du dispositif expérimental avec la puce. Les mesures sont réalisées à mi-hauteur du canal pour négliger l’effet des plaques supérieure et inférieure, et suffisamment loin de l’entrée pour être en régime stationnaire. *Droite* Exemple d’image. Les lignes grises correspondent à la position des bords du canal.

### 2.3.3 Exploitation des résultats

Nous avons vu dans le paragraphe précédent comment obtenir des profils de vitesse en canyon (surface rugueuse) et en capillaire (surface lisse). A partir des profils de vitesse, nous pouvons mesurer la vitesse de glissement du fluide et déduire sa courbe de rhéologie locale.

#### 2.3.3.1 Mesure de la vitesse de glissement

La vitesse de glissement est mesurée par l’interpolation des 4 derniers points du profil de vitesse et la position des murs.

#### 2.3.3.2 Courbe de rhéologie locale

##### Calcul de la contrainte locale

Le calcul de la contrainte en fonction de la position dans le canal se fait à partir de l’équation de Naviers-Stokes :

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{v}) \right) = \text{div} \underline{\underline{\sigma}} - \overrightarrow{\text{grad}}(P), \quad (2.35)$$

où  $\underline{\underline{\sigma}}$  est le tenseur des contraintes.

Nos écoulements ont lieu en régime stationnaire et à faible nombre de Reynolds, les deux termes de gauche sont donc nuls, nous obtenons l’équation de Stokes :

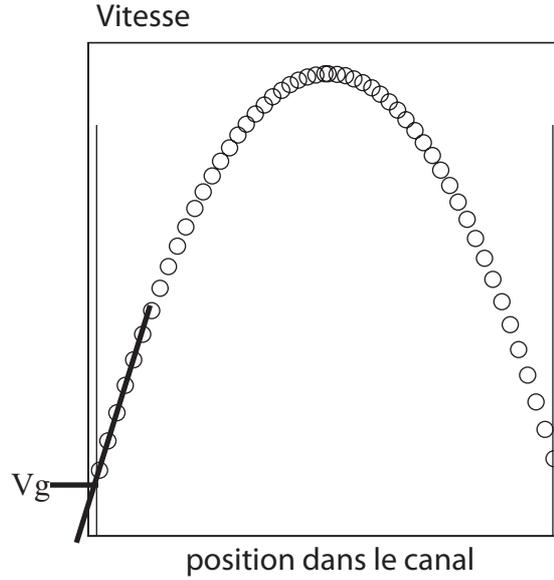


FIG. 2.21 – Mesure de la vitesse de glissement par interpolation des 4 derniers points du profil de vitesse avec la position des murs du canal.

$$\operatorname{div} \vec{\sigma} = \overrightarrow{\operatorname{grad}}(P). \quad (2.36)$$

Si on projette cette relation sur les axes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial x} \\ \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial y} \\ \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial z} \end{array} \right. \quad (2.37)$$

Dans le cas d'un écoulement entre deux plaques parallèles infinies identiques, on a une invariance selon  $y$ . Donc tous les termes en dérivée partielle de  $y$  sont nuls. De plus, il n'y a pas de force selon  $x$  et  $z$  pour une force dont la normale est selon  $y$ , donc  $\sigma_{yx}$  et  $\sigma_{yz}$  sont nuls.

Hypothèse de *lubrification* : l'écoulement du fluide est parallèle aux parois et la pression ne varie pas dans l'épaisseur de l'écoulement (ie. le fluide est incompressible), ce qui se traduit par :

$$\operatorname{div} \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (2.38)$$

Nous avons vu que les termes en dérivée partielle de  $y$  sont nuls, donc :

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (2.39)$$

Si on considère des ordres de grandeurs :

$$\frac{L_z}{L_x} v_x = -v_z \quad (2.40)$$

$L_z \ll L_x$ , donc  $v_z \approx 0$ . Ce qui implique que  $v_x = f(z)$  (car on a une invariance selon  $y$ ) et donc que la contrainte ne dépend que de  $z$ .

L'équation 2.41 devient donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial x} & (1), \\ \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial z} & (2). \end{cases} \quad (2.41)$$

(2) implique que :

$$\frac{\partial}{\partial z}(\sigma_{zz} - P) = 0. \quad (2.42)$$

Donc :

$$\sigma_{zz} - P = f(x). \quad (2.43)$$

(1) équivaut donc à :

$$\frac{\partial}{\partial x}(\sigma_{zz} - P) = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial z} = f'(x). \quad (2.44)$$

Or,  $\frac{\partial^2 \sigma_{xz}}{\partial z^2} = 0$ . Donc :  $\sigma_{xz}(z) = Az + B$ .

La contrainte doit être symétrique par rapport au centre du canal, donc impaire :  $B = 0$ . Si l'on applique cette relation à l'entrée et la sortie de la puce, on trouve que  $A = \Delta P/L$ . Donc :

$$\boxed{\sigma(z) = \frac{\Delta P}{L} \left( z - \frac{w}{2} \right)} \quad (2.45)$$

où  $w$  est la largeur du canal,  $L$  sa longueur,  $z$  la position et  $\Delta P$  la perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal. La contrainte est donc nulle au centre du canal et maximale à la paroi.

## Calcul du cisaillement local

Le cisaillement  $\dot{\gamma}$  est la pente locale du profil de vitesse :

$$\dot{\gamma}(z) = \frac{V(z+dz) - V(z-dz)}{2dz} \quad (2.46)$$

### 2.3.4 Exemple de profils de vitesse d'un mélange eau/glycérol

Nous avons réalisé des profils de vitesse pour un mélange eau/glycérol (80% massique de glycérol) dans un capillaire de 100  $\mu\text{m}$  de haut, 2 mm de large et 10 cm de long et dans une puce de 250  $\mu\text{m}$  de large, 1 mm de haut et 6,5 cm de long.

#### 2.3.4.1 Résultats expérimentaux

Les profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes pertes de charge, et dans les deux géométries sont représentés sur la figure 2.22.

Pour une perte de charge donnée, une expérience en canyon dure quelques minutes car on enregistre 450 images à mi-hauteur du canyon et on peut ainsi reconstruire tout le profil de vitesse. Par contre, pour avoir un profil de vitesse en capillaire, il faut compter une heure : on enregistre 100 couples d'images tous les 4,4  $\mu\text{m}$  et ce sur toute la hauteur du capillaire (ce qui correspond à 23 différentes positions de la cale piezzo-électrique).

Les vitesses de glissement sont nulles pour toutes les pertes de charges et dans les deux géométries étudiées.

Les courbes de rhéologie locales déduites des profils de vitesse précédents sont représentées sur la figure 2.23. La contrainte est connue en chaque position du canal grâce à l'équation 2.45 et le cisaillement est la pente locale des profils de vitesse.

#### 2.3.4.2 Ajustement des profils de vitesse

Le mélange eau/glycérol étudié à un comportement newtonien ( $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ ), sa viscosité a été déterminée grâce à un rhéomètre cône-plan. Elle est 53 Cp à 20 °C.

Nous avons donc les deux relations :

$$\begin{cases} \sigma = \eta\dot{\gamma} \\ \dot{\gamma}(z) = \frac{V(z+dz) - V(z-dz)}{2dz} \end{cases} \quad (2.47)$$

Ce qui nous permet d'avoir l'expression de la vitesse en fonction de la position dans le canal pour un fluide newtonien pour un canal de longueur  $L$ , de largeur  $w$  et pour une perte de charge  $\Delta P$  entre l'entrée et la sortie de la puce :

$$V(z) = V_g + \frac{1}{\eta} \frac{\Delta P}{2L} \left( \frac{w^2}{2} - z^2 \right). \quad (2.48)$$

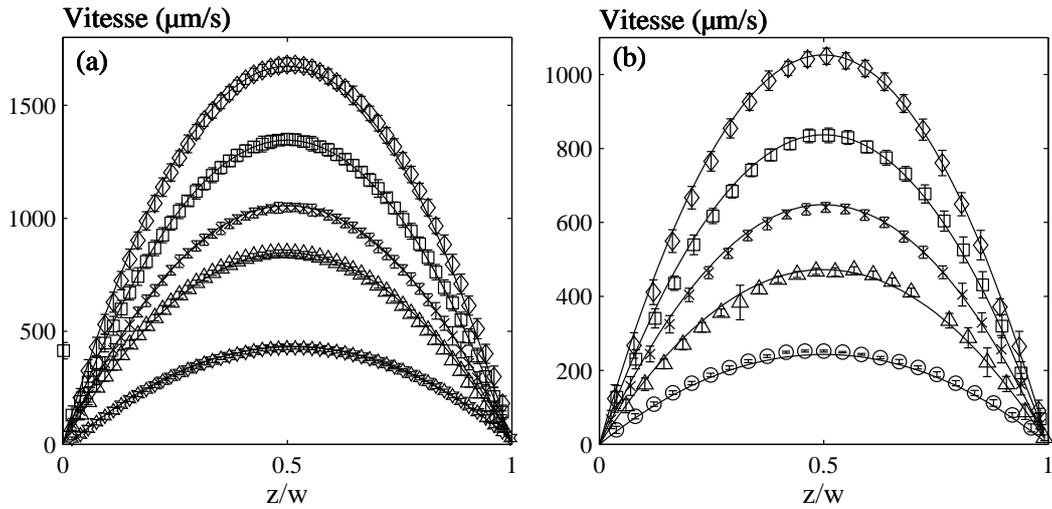


FIG. 2.22 – Profils de vitesse expérimentaux en fonction de la position réduite dans le canal, pour un mélange eau/glycérol (20/80, massique) dans deux puces : (a) Capillaire de 110  $\mu\text{m}$  de large. Les pertes de charge  $\Delta P$  appliquées sont : 9 ( $\circ$ ), 17,5 ( $\triangle$ ), 24 ( $\times$ ), 31 ( $\square$ ) et 39 mbar ( $\diamond$ ). (b) Canyon de 250  $\mu\text{m}$  de large. Les pertes de charge appliquées sont : 5,8 ( $\circ$ ), 11,4 ( $\triangle$ ), 14,2 ( $\times$ ), 18,1 ( $\square$ ) et 22,6 mbar ( $\diamond$ ). Les courbes en traits continus correspondent à l’ajustement des profils de vitesse pour un fluide newtonien de viscosité 53 Cp.

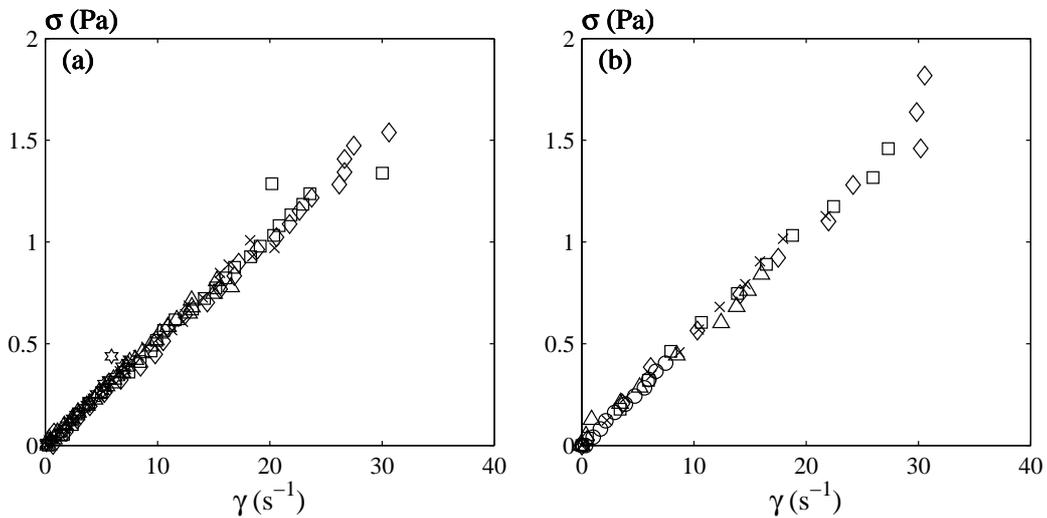


FIG. 2.23 – Courbes de rhéologie locales déduites de profils de vitesse de la figure 2.22, pour différentes perte de charge dans les deux dispositifs (a) Capillaire et (b) Canyon. L’ordre des symboles est le même que pour les profils de vitesse.

$z$  varie de  $-w/2$  à  $w/2$ , et  $V_g$  est la vitesse de glissement. Dans le cas d'un fluide newtonien, les vitesses de glissement sont nulles.

La viscosité du mélange eau/glycérol ayant été mesurée avec un rhéomètre, on peut reconstruire les profils de vitesse théoriques correspondant aux différentes pertes de charges. Ils sont représentés en trait plein sur la figure 2.22. Ils se superposent aux points expérimentaux.

## 2.4 La microscopie confocale

### 2.4.1 Principe

Un microscope confocal est un microscope optique qui a la propriété de réaliser des images à très faible profondeur de champ. Son principe a été décrit par Marvin Minsky en 1953 :

- une source d'éclairage, nécessairement ponctuelle, est focalisée par une lentille sur l'échantillon,
- la lumière émise par l'échantillon est à son tour focalisée sur une lentille.

Le microscope confocal est essentiellement utilisé en fluorescence. La plupart du temps, la source d'excitation est un laser qui fournit une lumière monochromatique et ponctuelle.

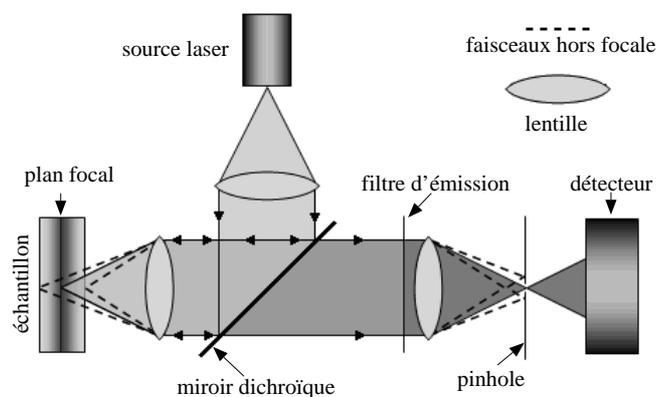


FIG. 2.24 – Schéma de principe d'un microscope confocal à fluorescence. La lumière d'excitation émise par le laser est envoyée sur le miroir dichroïque, qui réfléchit sélectivement la lumière d'excitation. Le faisceau est alors focalisé sur l'échantillon à l'aide de l'objectif. La lumière de fluorescence émise par l'échantillon suit le chemin inverse, passe par le miroir dichroïque et un filtre d'émission. Le pinhole de sortie ne laisse passer que la fluorescence située dans le plan focal. Un capteur transforme le signal lumineux en signal électrique.

La particularité du dispositif réside dans le pinhole (ou trou d'aiguille) qui n'autorise que la détection des signaux du plan focal (en traits pleins sur la figure 2.24) et bloque le passage des faisceau hors plan focal (traits pointillés).

## 2.4.2 Dispositif expérimental

Nous avons utilisé le microscope LSM 5 Live de la société Zeiss à balayage laser. La particularité de ce modèle est que le pinhole est remplacé par une fente. L'acquisition se fait avec une ligne CCD comportant 512 pixels. Les avantages de ce système sont la rapidité d'acquisition des images (60 images par seconde pour des images de 512 \* 512 pixels) grâce au balayage dans une seule dimension et un photoblanchiment et une perte de lumière peu importants grâce à la fente.

En resumé :

- La rhéologie classique n'est pas suffisante pour caractériser l'écoulement de certains fluides complexes : avoir une description moyennée de l'écoulement n'est pas adaptée pour étudier les écoulement inhomogènes dans les fluides complexes. L'étude de ces phénomènes nécessite une approche locale.

Utilisation de deux techniques de caractérisation locale : l'IRM et la PIV.

- L'IRM comme outil de rhéologie locale dans une cellule de Couette. Le cisaillement et la contrainte sont donnés par :

$$\sigma(x) = \frac{\Gamma}{2\pi hr^2} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}(x) = -r \frac{\partial}{\partial x} \frac{v(x)}{r}.$$

- La PIV comme outil de rhéologie locale dans un canal microfluidique. Le cisaillement et la contrainte sont donnés par :

$$\sigma(z) = \frac{\Delta P}{L} \left( z - \frac{w}{2} \right) \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}(z) = \frac{V(z+dz) - V(z-dz)}{2dz}.$$

On peut faire varier la largeur du canal (ie. le confinement) et la rugosité des surfaces confinant l'écoulement (lisse = capillaire ou rugueux = canyon).

# Chapitre 3

## Effets non locaux dans l'écoulement d'émulsion concentrée

Nous avons vu dans le chapitre précédent la limitation de la rhéologie classique et la nécessité d'une approche locale pour caractériser l'écoulement de fluides complexes. Dans ce chapitre, nous étudions l'écoulement d'une émulsion concentrée grâce à des techniques de mesures locales : l'IRM et la PIV, présentées dans le chapitre 2.

Nous présenterons tout d'abord la formulation et la caractérisation de l'émulsion. Puis, nous analyserons, pour une fraction volumique en huile donnée  $\phi = 0,75$ , l'écoulement de cette émulsion en milieu non confiné (cellule de Couette d'entrefer 1,8 cm) où nous montrerons qu'une équation d'Herschel-Bulkley rend compte de toutes nos données expérimentales. Puis nous étudierons cette même émulsion en milieu confiné. Nous nous attarderons sur l'écoulement de cette émulsion dans un canal de 250  $\mu\text{m}$  de large. Dans cette géométrie, une unique équation rhéologique ne permet pas de décrire nos résultats expérimentaux. Les phénomènes mis en évidence ne peuvent pas être expliqués par des modifications des propriétés de l'émulsion induites par l'écoulement. Nous avons enfin fait varier le confinement (ie. la largeur du canal) et la rugosité des parois confinant l'écoulement pour généraliser les premiers résultats obtenus en microfluidique. Cette étude nous a permis de mettre en évidence des phénomènes non locaux dans l'écoulement de cette émulsion en milieu confiné.

### 3.1 Présentation et caractérisation de l'émulsion A

#### 3.1.1 Préparation de l'émulsion

L'émulsion que nous cherchons à préparer doit être transparente (pour l'étude en PIV), relativement bien définie en taille, stable dans le temps et non floclée (non adhésive). Nous souhaitons une préparation simple, sans phase de tri, ni d'échange de tensioactifs car nous devons préparer un échantillon important, plus de 2 kg pour les expériences en

IRM et PIV. La concentration en tensioactif doit être faible pour éviter le phénomène de déplétion, qui rendrait l'émulsion adhésive.

Pour obtenir une émulsion transparente, nous sommes obligés de choisir un mélange eau/glycérol comme phase continue, ce qui limite le choix des tensioactifs : le SDS (DodécylSulfate de Sodium) cristallise dans le glycérol, tout comme les sulfonates, nous ne pouvons donc pas les utiliser. L'indice optique  $n$  d'un mélange de deux constituants d'indices optiques différents  $n_1$  et  $n_2$  est donné par la relation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}\phi_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}(1 - \phi_1), \quad (3.1)$$

où  $\phi_1$  est la fraction volumique du constituant d'indice  $n_1$  dans le mélange.

La phase aqueuse est constituée d'un mélange d'eau (d'indice  $n_1 = 1,33$ , de densité 1) et de glycérol (d'indice  $n_2 = 1,47$ , de densité 1,25). L'huile utilisée est une huile silicone visqueuse (1000 cP, Sigma Aldrich), d'indice optique  $n = 1,44$  et de densité 0,97. L'ajout de tensioactifs dans la phase aqueuse va légèrement modifier son indice optique. En utilisant un mélange eau/glycérol à 50% en masse, nous obtenons une émulsion transparente.

Les méthodes « classiques » utilisées pour préparer les émulsions sont :

- le microfluidiseur [67],
- le pré-mélange et passage dans une cellule de Couette dont l'entrefer en fin [44],
- l'émulsification en phase épaisse [2].

Un microfluidiseur est un émulsificateur par impact haute pression. Le dispositif consiste en une pompe haute pression et une chambre d'interaction où l'émulsion est produite. Généralement, le mélange est passé une fois dans l'émulsificateur à une pression de 35 à 105 MPa. Les gouttelettes ainsi obtenues sont de petite taille (quelques centaines de nanomètres) mais la fraction volumique en phase dispersée est faible. Pour concentrer l'émulsion, il faut effectuer de longues phases de centrifugation, ce qui n'est raisonnablement pas envisageable pour produire 2 kg d'émulsion.

Une seconde méthode est de préparer un prémélange grossier à la spatule puis de le cisailer en cellule de Couette, ce qui permet d'obtenir des émulsions fines et monodisperses [44]. L'émulsificateur Couette utilisé est une cellule d'entrefer 100  $\mu\text{m}$  et la vitesse du rotor est de 6000 tours $\cdot\text{min}^{-1}$ . Dans notre cas, nous n'avons pas été capable de préparer une émulsion concentrée ( $\phi > 0,85$ ) par cette méthode : notre émulsion s'inverse par passage en cellule de Couette.

Nous avons donc choisi de préparer notre émulsion par émulsification en phase épaisse. Une émulsion très concentrée est préparée ( $\phi = 0,94$ ) dans un mortier, la taille des gouttelettes et leur polydispersité seront mesurées à posteriori.

La préparation de l'émulsion A est la suivante :

- du Brij 56 (tensioactif non ionique de formule  $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ ) est dissous dans le mélange eau/glycérol à 7% en masse. La phase aqueuse ainsi obtenue est viscoélastique, ce qui va faciliter l'émulsification avec l'huile silicone très visqueuse,
- ce mélange est placé dans un mortier. Nous ajoutons très progressivement l'huile en cisailant pour qu'elle s'incorpore dans la phase aqueuse. Cette première étape est délicate : il faut bien incorporer l'huile pour obtenir une émulsion directe,
- puis nous ajoutons l'huile restante en cisailant fortement l'émulsion, jusqu'à obtenir  $\phi = 0,94$  (au delà de cette fraction en huile, l'émulsion s'inverse).

Le Brij est un bon émulsifiant mais pas un bon stabilisant, 1% de TTAB (Bromure de TétradécylTriméthylAmmonium, de formule  $CH_3(CH_2)_{13}N(Br)(CH_3)_3$ ) est alors ajouté dans la phase continue pour stabiliser l'émulsion et ainsi éviter la coalescence ou le mûrissement qui sont les deux principaux mécanismes de destruction d'une émulsion.

Une partie de l'émulsion est conservée en l'état et une autre partie est diluée avec le mélange eau/glycérol + 1% de TTAB pour obtenir  $\phi = 0,85$  (pour des raisons de stabilité) et constituera notre émulsion mère. Dans ce cas, l'émulsion est non floculée, la concentration en Brij est de 2% et celle en TTAB de 1%.

Avant chaque expérience, nous diluons l'émulsion mère avec la phase continue pour faire nos expériences avec une émulsion « fraîche ».

### 3.1.2 Caractérisation de l'émulsion

La distribution de taille des gouttelettes d'huile en volume de l'émulsion A est déterminée à l'aide du granulomètre Malvern MasterSizer 2000 du CRPP (Centre de Recherche Paul Pascal). Pour réaliser l'expérience, l'émulsion est diluée dans sa phase continue.

Le diamètre moyen des gouttelettes d'huile est de  $6,5 \mu\text{m}$  avec une polydispersité de 20%.

À cette concentration en TTAB, les forces de déplétion attractives liées à la présence de micelles en solution ne sont pas présentes. Les gouttelettes ne sont pas collées les unes aux autres et ne forment donc pas de flocs : l'émulsion est non floculée (non adhésive). Ce qui est confirmé par l'observation de l'émulsion entre lame et lamelle (figure 3.2).

Les émulsions, bien que constituées de deux liquides, ont un comportement proche du solide élastique lorsqu'elles sont suffisamment concentrées. Une émulsion est dite concentrée si sa fraction volumique en phase dispersée  $\phi$  excède la fraction d'empilement dense aléatoire  $\phi_c$  ( $\phi_c \simeq 0,64$  pour une émulsion monodisperse). Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à une fraction volumique en huile donnée  $\phi = 0,75$ . Nous étudierons dans le chapitre suivant les autres fractions volumiques en huile ( $0,20 < \phi < 0,80$ ).

#### Objectifs de ce chapitre

Nous allons caractériser pour une fraction en huile de  $\phi = 0,75$ , l'écoulement de l'émulsion dans des géométries variées : un écoulement de cisaillement simple dans une cellule

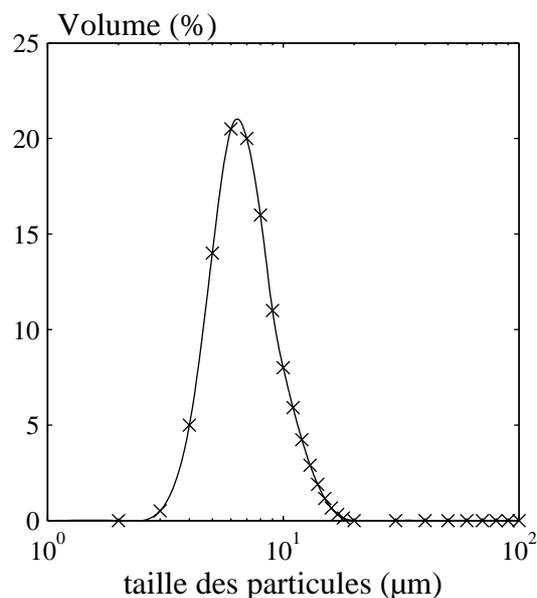


FIG. 3.1 – Distribution granulométrique des tailles de gouttelettes d’huile de l’émulsion A. Le diamètre moyen des gouttelettes d’huile est de  $6,5 \mu\text{m}$  avec une polydispersité de 20%.

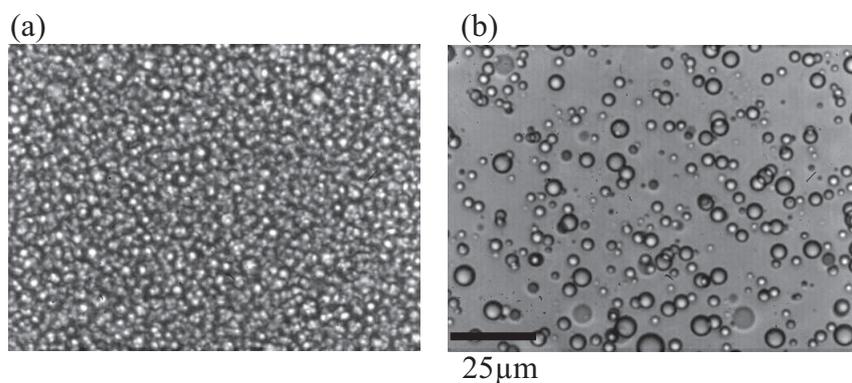


FIG. 3.2 – Photos de l’émulsion prises au microscope. (a) Émulsion concentrée et (b) émulsion diluée dans de l’eau +1% de TTAB. L’émulsion est non floculée.

de Couette avec un large entrefer et un écoulement de Poiseuille de milieu confiné, en faisant varier le confinement et la nature des surfaces confinant l’écoulement. La question à laquelle nous cherchons à répondre est la suivante : sommes nous capable, à partir d’une mesure au rhéomètre, de décrire l’écoulement de cette émulsion dans différentes géométries ?

## 3.2 Résultats expérimentaux en IRM

### 3.2.1 Protocole expérimental

Les temps de relaxation  $T1$  et  $T2$  (définis dans le paragraphe 2.2.1 en page 40) des deux phases sont mesurés sur des échantillons de la phase continue et dispersée.

L'émulsion est homogénéisée avant d'être placée dans la cellule de Couette. Une première mesure de référence (au repos) est réalisée sur le matériau homogène et destructuré. L'émulsion est ensuite cisailée à  $\Omega = 100$  tours·min<sup>-1</sup> pendant 3 heures. Nous diminuons progressivement la vitesse de rotation du cylindre interne aux valeurs souhaitées, 50, 20, 10 et 2 tours·min<sup>-1</sup>, en restant 5 minutes à chaque vitesse avant de réaliser un profil de vitesse. Nous avons ainsi accès aux profils de vitesse pour différentes vitesses de rotation du cylindre interne. En augmentant la vitesse de rotation, nous avons accès à une gamme de contrainte plus élevée.

### 3.2.2 Résultats expérimentaux

#### 3.2.2.1 Profils de vitesse

Les profils de vitesse expérimentaux normalisés obtenus pour différentes vitesses de rotation, en fonction de la position dans l'entrefer, sont présentés sur la figure 3.3.

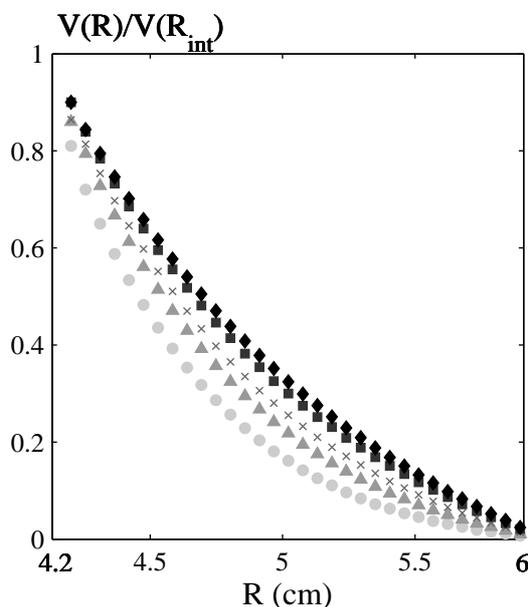


FIG. 3.3 – Profils de vitesse expérimentaux normalisés en fonction de la position dans l'entrefer, obtenus pour différentes vitesses de rotation du cylindre interne, de bas en haut :  $\Omega = 5$  (●), 10 (▲), 20 (×), 50 (■) et 100 (◆) tours·min<sup>-1</sup>.  $\phi = 0,75$ .

Les vitesses de glissement au niveau du stator sont nulles, du fait de la présence de papier de verre sur les parois de la cellule de Couette. Nous n'avons pas accès aux premiers points des profils de vitesse près du rotor, mais par extrapolation des profils de vitesse, le glissement au niveau du cylindre interne est négligeable.

L'écoulement est homogène et il n'y a pas de bandes de cisaillement. Aux vitesses de rotation étudiées, tout l'entrefer est cisailé.

La non superposition des profils de vitesse normalisés obtenus pour les différentes vitesses de rotation démontre le caractère non newtonien du fluide étudié.

### Étude de la rhéologie à partir des profils de vitesse

À partir des profils de vitesse, nous pouvons alors analyser nos données de deux façons :

- dériver les profils de vitesse et en déduire les courbes de rhéologie locale,
- intégrer une loi rhéologique pour ajuster le profil de vitesse.

L'inconvénient de la première méthode est dû à la résolution des profils de vitesse : s'ils sont bruités, les courbes de rhéologie déduites par dérivation peuvent ne pas être bien définies. Il est alors difficile d'ajuster ces courbes avec une équation rhéologique. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne présuppose pas l'existence d'un modèle.

L'avantage de la seconde méthode est que, si l'on ajuste les profils de vitesse avec une équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^n$  (équation pour un fluide à seuil rhéofluidifiant, couramment utilisée pour décrire le comportement d'une émulsion concentrée [47, 50]), les profils de vitesse seront beaucoup plus sensibles à une petite variation de  $A$  que les courbes de rhéologie. L'inconvénient de cette méthode est qu'il faut présupposer d'un modèle rhéologique.

Dans la suite du manuscrit, nous effectuerons les deux types d'analyse.

#### 3.2.2.2 Courbes de rhéologie locale

Le comportement rhéologique local de l'émulsion est déduit des profils de vitesse précédents. La contrainte et le cisaillement locaux sont calculés grâce aux formules suivantes (cf. paragraphe 2.1.4 page 37) :

$$\sigma(x) = \frac{\Gamma}{2\pi h R^2} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}(x) = -R \frac{\partial}{\partial x} \frac{v(x)}{R}, \quad (3.2)$$

où  $h$  est la hauteur de la cellule de Couette,  $R = R_{int} + x$ ,  $R_{int}$  et  $R_{ext}$  étant respectivement le rayon du cylindre interne et externe de la cellule.

La mesure du couple ne peut pas s'effectuer en même temps que l'expérience d'IRM à cause du champ magnétique. Elle est effectuée dans le laboratoire LMSGC avec un rhéomètre identique à celui utilisé pour l'expérience d'IRM.

Toutes les courbes de rhéologie locale se superposent parfaitement. Une unique équation d'Herschel-Bulkley décrit parfaitement la courbe de rhéologie locale obtenue :

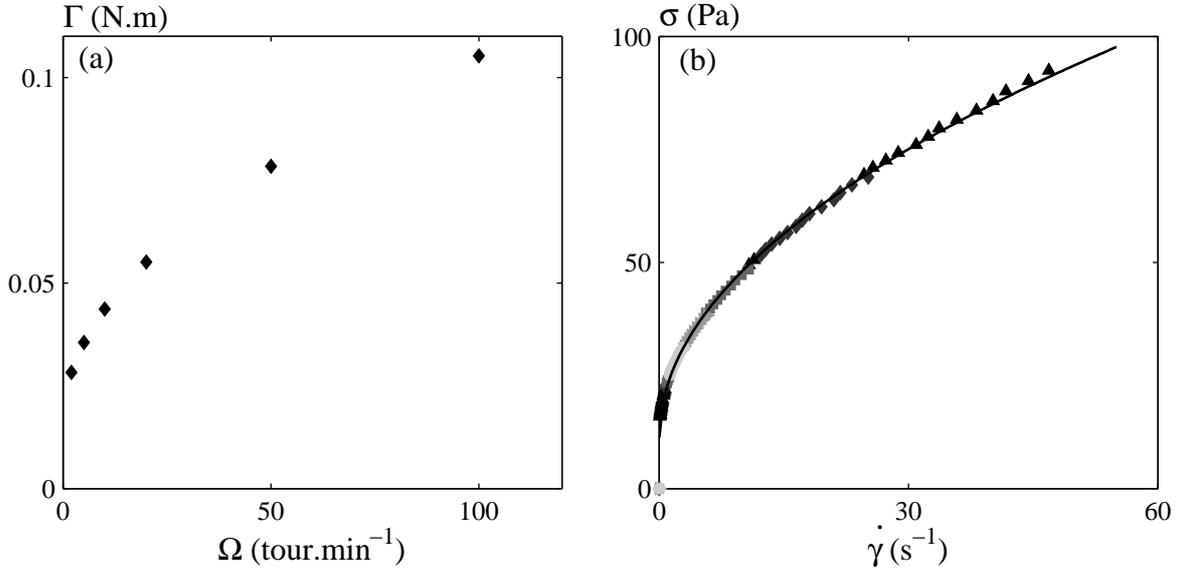


FIG. 3.4 – (a) Mesure du couple  $\Gamma$  en fonction de la vitesse de rotation du cylindre interne  $\Omega$ . (b) Courbes de rhéologie locale déduites des profils de vitesse de la figure 3.3 pour différentes vitesse de rotation du cylindre interne :  $\Omega = 5$  ( $\bullet$ ),  $10$  ( $\blacktriangle$ ),  $20$  ( $\times$ ),  $50$  ( $\blacksquare$ ) et  $100$  ( $\blacklozenge$ ) tours.min<sup>-1</sup>. La ligne en trait continu est la loi d’Herschel-Bulkley  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$ .

$$\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n, \quad (3.3)$$

avec  $\sigma_0 = 11,25$  Pa,  $A = 11,65$  Pa.s<sup>1/2</sup> et  $n = 0,5$ .

Il apparaît donc, que pour cette émulsion, une loi de rhéologie unique permet de décrire l’ensemble de données obtenues, dans les gammes de cisaillements et contraintes étudiés pour une géométrie non confinée.

### 3.2.2.3 Ajustement des profils de vitesse par la loi d’Herschel-Bulkley

La courbe d’écoulement locale démontre que la loi rhéologique d’Herschel-Bulkley décrit le comportement rhéologique local de l’émulsion. Dans ce paragraphe, nous allons essayer d’ajuster les profils de vitesse avec cette loi.

La combinaison des équations 3.2 et 3.3 nous permet d’obtenir l’expression intégrale suivante pour décrire les profils de vitesse :

$$\frac{v(x)}{R_{int} + x} = \frac{v_2}{R_{ext}} + \int_{R_{ext}}^{R_{int}+x} \frac{dr}{r} \left( \frac{\Gamma/(2\pi hr^2) - \sigma_0}{A} \right)^{(1/n)}, \quad (3.4)$$

où  $v_2$  est la vitesse de glissement au stator,  $v_2 = 0$  dans notre cas car il n’y a pas de glissement au stator.

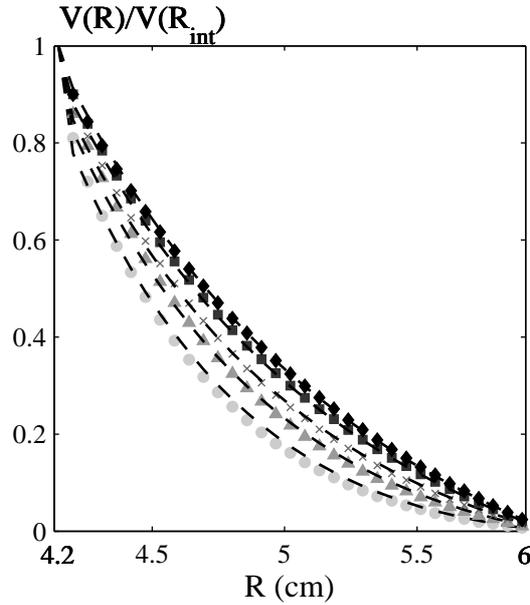


FIG. 3.5 – Profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes vitesses de rotation du cylindre interne, de bas en haut :  $\Omega = 5$  ( $\bullet$ ),  $10$  ( $\blacktriangle$ ),  $20$  ( $\times$ ),  $50$  ( $\blacksquare$ ) et  $100$  ( $\blacklozenge$ ) tours·min<sup>-1</sup>. Les lignes pointillées sont les profils de vitesse théoriques déduits de l'équation d'Herschel-Bulkley avec  $\sigma_0 = 11,25$  Pa,  $A = 11,65$  Pa·s<sup>1/2</sup> et  $n = 0,5$  (équation 3.3).

Les profils théoriques sont comparés aux profils expérimentaux sur la figure 3.5. Les lignes en traits pointillés sur la figure 3.5 sont les profils de vitesse théoriques calculés à partir de l'équation  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$  qui permettent d'ajuster la courbe de rhéologie locale.

Cette équation d'Herschel-Bulkley permet de rendre compte de tous les profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes vitesses de rotation.

### 3.2.2.4 Profils de concentration

Nous avons également mesuré des profils de concentration en gouttelettes d'huile, pour voir s'il y a des phénomènes de migration de gouttelettes induits par le cisaillement. Nos profils de concentration ne sont pas quantitatifs : la phase aqueuse est un mélange d'eau et glycérol, nous devrions donc obtenir trois signaux différents, un pour l'eau, un pour le glycérol et un pour l'huile. Or, nous n'observons que deux signaux RMN, un pour l'huile et un pour la phase aqueuse. Nos mesures se sont donc que qualitatives. Nous pouvons seulement comparer le profil de concentration de l'émulsion au repos dans la cellule avec celui obtenu après 12 heures de cisaillement à 20 tours·min<sup>-1</sup>.

À cette vitesse de rotation, tout l'entrefer est cisailé (cf. fig. 3.3). L'allure des courbes au repos et après cisaillement est la même, aux incertitudes de mesure près. La résolution n'est pas optimum car les temps de relaxation  $T_1$  de la phase continue et dispersée sont

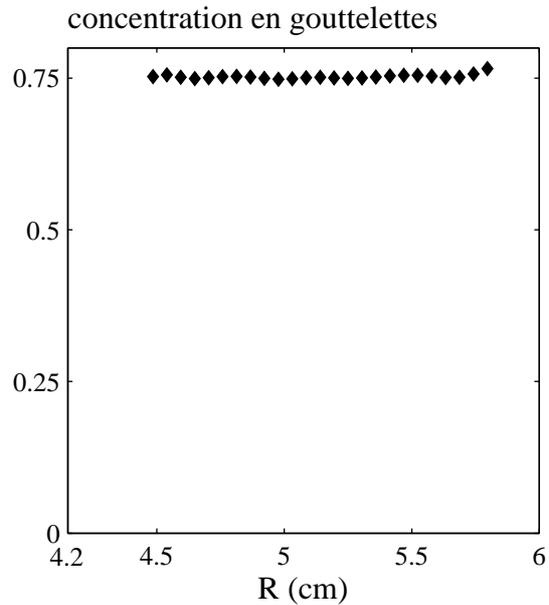


FIG. 3.6 – Profils de concentration de la phase continue et de la phase dispersée en fonction de la position dans l’entrefer. Le profil de concentration est enregistré après 12 heures de cisaillement à  $20 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ .

proches. Nous pouvons cependant affirmer qu’il n’y a pas de migration car les signaux analysés sont constants.

Ovarlez et collaborateurs ont étudié les profils de concentration dans la même géométrie pour 4 autres émulsions et aucun phénomène de migration n’a été observé [52].

En résumé :

- Les résultats expérimentaux obtenus par IRM dans une cellule de Couette avec un large entrefer montrent que le comportement rhéologique de l’émulsion concentrée est parfaitement décrit par une unique équation d’Herschel-Bulkley dans les gammes de cisaillements et contraintes étudiées.

$$\sigma = 11,25 + 11,65\dot{\gamma}^{0,5}$$

- La concentration en gouttelettes est homogène dans l’entrefer, aucun phénomène de migration n’est observé.

### 3.3 Résultats expérimentaux en PIV

Nous avons étudié *cette même émulsion* dans les dispositifs microfluidiques, en faisant varier la largeur du canal (ie. le confinement) et la rugosité des parois confinant l'écoulement.

Nous avons tout d'abord étudié en détail l'écoulement de cette émulsion dans un canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large afin de mettre en évidence les particularités de l'écoulement en milieu confiné. Puis nous généraliserons nos résultats pour différents confinements et différentes rugosités des surfaces confinant l'écoulement.

#### 3.3.1 Puce rugueuse de $250 \mu\text{m}$ de large

##### 3.3.1.1 Protocole expérimental

Nous avons étudié l'écoulement de l'émulsion dans une puce de  $250 \mu\text{m}$  de large,  $1 \text{ mm}$  de haut et  $14 \text{ cm}$  de long. Nous avons réalisé des profils de vitesse à  $2, 4, 6$  et  $10 \text{ cm}$  de l'entrée, pour une perte de charge donnée. Nous avons utilisé la vélocimétrie par suivi de particules décrite au chapitre précédent (2.3.2.5, page 53) pour mesurer la composante de la vitesse dans la direction de l'écoulement  $V_x$ .

Les profils de vitesse obtenus sont présentés sur la figure 3.7 (a).

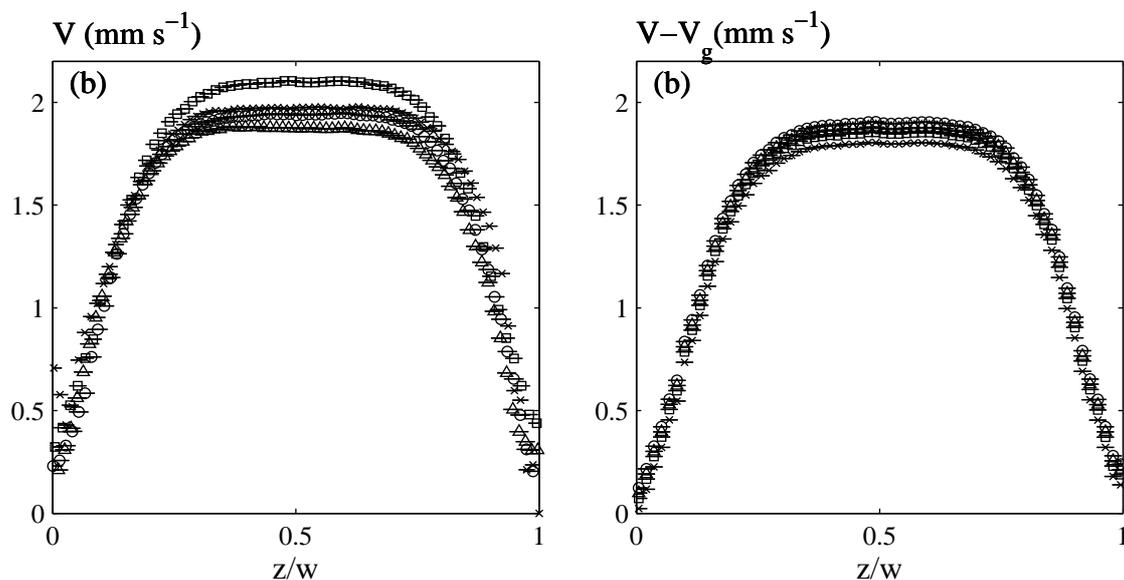


FIG. 3.7 – (a) Profils de vitesse expérimentaux obtenus à différentes distances de l'entrée en fonction de la position réduite dans le canal  $z/w$  :  $2$  (●),  $4$  (△),  $6$  (×) et  $10 \text{ cm}$  (□). (b) Les vitesses de glissement ont été soustraites. Les barres d'erreur sont calculées à partir de la déviation standard des vitesses.

La vitesse de glissement est soustraite des profils précédents afin de mieux les comparer

figure 3.7 (b). La forme des profils et la valeur maximum de la vitesse est la même pour toutes les distances. La vitesse de glissement varie entre 225 et 280  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Elle est déterminée par l'intersection des 4 derniers points du profil de vitesse et de la position du mur.

Le régime stationnaire est donc atteint très rapidement. Pour l'émulsion étudiée, la mise en écoulement est très rapide, et ce quelles que soient les pertes de charge appliquées.

Tous les profils de vitesse présentés pour cette puce seront enregistrés à 7 cm de l'entrée de la puce, en régime stationnaire.

### 3.3.1.2 Profils de vitesse expérimentaux

Les profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes pertes de charge sont représentés sur les figures 3.8 (a) et (b).

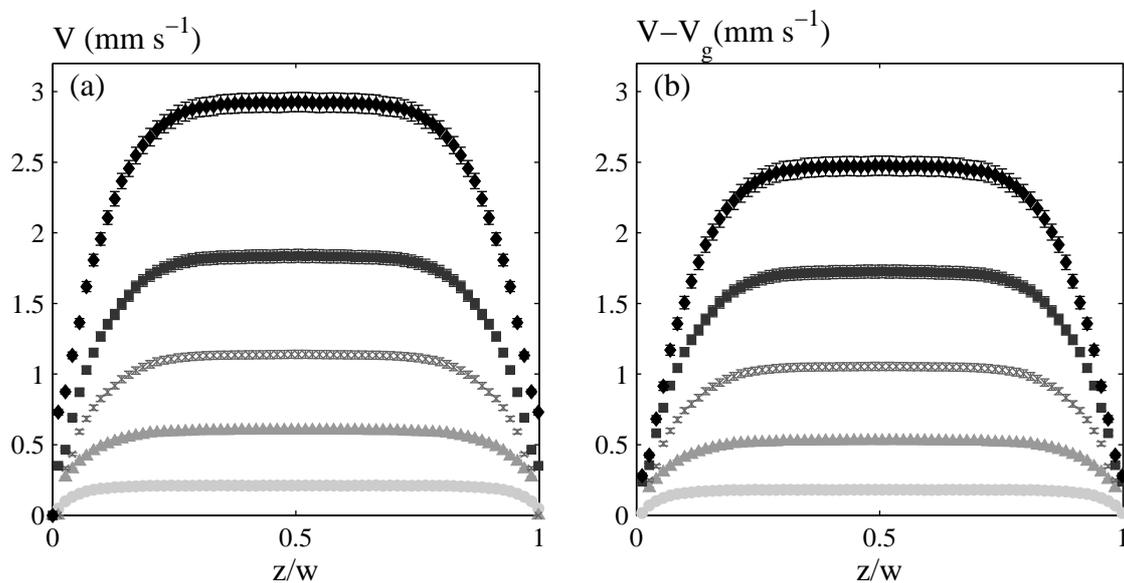


FIG. 3.8 – (a) Profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes pertes de charge en fonction de la position réduite dans le canal  $z/w$ , pour un canal de 250  $\mu\text{m}$  de large : 300 ( $\bullet$ ), 450 ( $\blacktriangle$ ), 600 ( $\times$ ), 750 ( $\blacksquare$ ) et 900 mbar ( $\blacklozenge$ ). (b) La vitesse de glissement a été soustraite. Les barres d'erreur sont calculées à partir de la déviation standard des vitesses.

L'écoulement est homogène, les profils de vitesse ne présentent pas de point anguleux, il n'y a donc pas de discontinuité du taux de cisaillement. Pour cette émulsion ( $\phi = 0,75$ ), les profils de vitesse sont « bouchon », quelle que soit la perte de charge appliquée. Les vitesses de glissement sont non nulles. Elles ont été mesurées par l'intersection des 4 derniers points des profils de vitesse avec la position des murs. Sur la figure 3.8 (b), elles ont été soustraites des profils de vitesse. Nous étudierons en détail le phénomène de glissement dans le chapitre suivant.

Pour une perte de charge ( $\Delta P$ ), une largeur ( $w$ ) et une longueur de canal ( $L$ ) données, la contrainte varie linéairement avec la position dans le canal  $z$  (cf. chapitre 2) :

$$\sigma(z) = \frac{\Delta P}{L} \left( z - \frac{w}{2} \right). \quad (3.5)$$

La contrainte est donc nulle au centre du canal et maximum aux parois, nous noterons cette valeur  $\sigma_p$ . Le fait qu'il n'y ait pas de rupture de pente dans les profils de vitesse montre que la transition entre l'état « pâteux » ( $\sigma < \sigma_0$ ) et l'état « fluide » ( $\sigma > \sigma_0$ ) est continue.

### 3.3.1.3 Courbes de rhéologie locale

Pour aller plus loin dans l'étude de cette émulsion, le comportement rhéologique local est déduit des profils de vitesse précédents.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'expression de la contrainte et du cisaillement sont, et ce sans faire aucune hypothèse quant à la nature du fluide étudié et indépendamment du glissement, définis pour une position  $z$  dans un canal de largeur  $w$  par les relations :

$$\sigma(z) = \frac{\Delta P}{L} \left( z - \frac{w}{2} \right) \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}(z) = \frac{V(z+dz) - V(z-dz)}{2dz}. \quad (3.6)$$

Les courbes de rhéologie locale déduites des profils de vitesse de la figure 3.8 sont représentées sur la figure 3.9.

Les courbes obtenues pour différentes pertes de charge ne se superposent pas. Les points expérimentaux sont dispersés dans le plan  $(\sigma, \dot{\gamma})$ . Aucune de ces courbes ne se superposent avec la courbe d'écoulement obtenue en cellule de Couette pour *la même émulsion*. La courbe de rhéologie en volume ne permet donc pas de décrire l'écoulement en milieu confiné.

### 3.3.1.4 Ajustement des profils de vitesse avec une équation d'Herschel-Bulkley

Nous allons tout d'abord tracer les profils de vitesse théoriques calculés à partir de l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$ .

À partir de l'équation 3.7, l'expression de la vitesse en fonction des paramètres  $\sigma_0$ ,  $A$  et  $n$  est :

$$\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}(z) = \frac{V(z+dz) - V(z-dz)}{2dz}, \quad (3.7)$$

$$V(z) = V_g + \frac{L}{\Delta P} \frac{1}{\sqrt[n]{A}} \frac{n}{n+1} \left[ \left( \frac{\Delta P w}{2L} - \sigma_0 \right)^{\frac{n+1}{n}} - \left( \frac{\Delta P z_d}{L} - \sigma_0 \right)^{\frac{n+1}{n}} \right], \quad (3.8)$$

$z$  varie de  $-w/2$  à  $w/2$ .  $V_g$  est la vitesse de glissement calculée à partir des profils de vitesse expérimentaux (intersection des 4 derniers points du profils de vitesse et de la position du

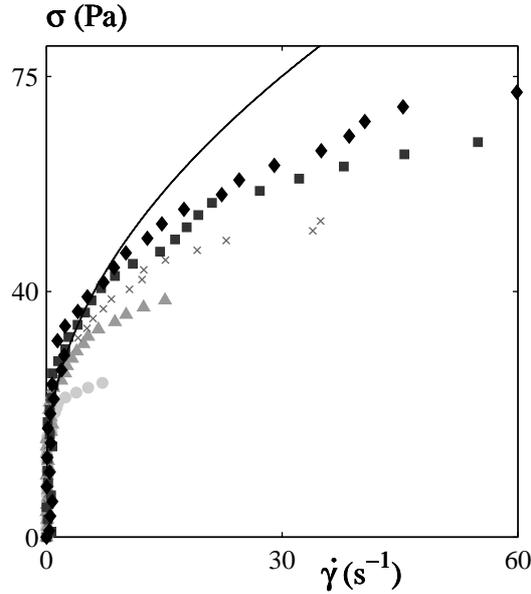


FIG. 3.9 – Courbes de rhéologie locale déduites des profils de vitesse de la figure 3.8 pour différentes pertes de charge : 300 ( $\bullet$ ), 450 ( $\blacktriangle$ ), 600 ( $\times$ ), 750 ( $\blacksquare$ ) et 900 mbar ( $\blacklozenge$ ). La ligne en trait plein correspond à l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$  qui décrit parfaitement la rhéologie de cette émulsion en cellule de Couette.

mur).  $w$  est la largeur du canal et  $\Delta P$  la perte de charge entre l'entrée et la sortie de la puce de longueur  $L$ .

L'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$  ne permet pas rendre compte des profils de vitesse obtenus dans un canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large comme le montre la figure 3.10. L'écart entre les profils expérimentaux et théoriques ne se situe pas seulement au niveau du maximum des profils mais aussi au niveau de leur forme : les profils expérimentaux sont plus « bouchons » que les profils théoriques.

Les courbes de rhéologie locale de la figure 3.9 semblent montrer que nous ne pourrions pas ajuster les profils de vitesse obtenus dans un canyon (surfaces rugueuses) de  $250 \mu\text{m}$  de large avec une seule équation d'Herschel-Bulkley. Nous avons alors déterminé les valeurs de  $A$ ,  $n$  et  $\sigma_0$  qui permettent d'ajuster les profils de vitesse expérimentaux, en les considérant comme des variables dans l'équation 3.8.

La contrainte seuil  $\sigma_0$  définit la largeur de la « zone bouchon » du profil de vitesse, le paramètre  $A$  fait varier l'amplitude de la vitesse et l'exposant  $n$  est maintenu constant.

Comme le laisse supposer les courbes de rhéologie locale, nous ne pouvons pas trouver un unique jeu de paramètres pour rendre compte de tous les profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes pertes de charge. La contrainte seuil  $\sigma_0$  et l'exposant  $n$  sont constants mais le facteur  $A$  est différent pour chaque perte de charge. La valeur de la contrainte seuil est différente de celle obtenue pour la même émulsion en cellule de Couette :

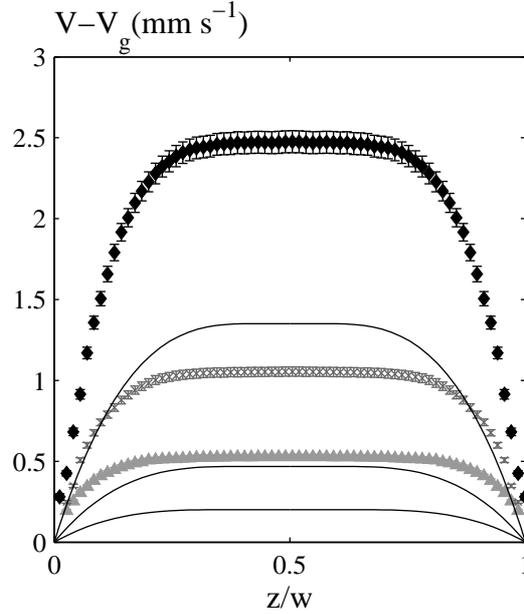


FIG. 3.10 – Comparaison entre les profils de vitesse expérimentaux obtenus dans un canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large pour différentes pertes de charge 450 ( $\blacktriangle$ ), 600 ( $\times$ ) et 900 mbar ( $\blacklozenge$ ) et les profils théoriques correspondant calculés avec l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$ .

TAB. 3.1 – Valeurs des paramètres  $\sigma_0$ ,  $A$  et  $n$  qui ont servi à ajuster les profils de vitesse de la figure 3.11 avec l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^n$ . **Il n'existe pas une seule et unique équation rhéologique qui rende compte de nos données expérimentales.**

$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>1/n</sup> )	$n$
300	20	2,0	0,5
450	20	4,3	0,5
600	20	5,55	0,5
750	20	6,37	0,5
900	20	7,0	0,5

$$(\sigma_0)_{\text{canyon}} > (\sigma_0)_{\text{cellule de Couette}}$$

### 3.3.1.5 Une explication physique ?

Nous ne pouvons donc pas trouver une équation rhéologique unique pour rendre compte de l'écoulement de cette émulsion concentrée dans un canal microfluidique de  $250 \mu\text{m}$  de large, avec des surfaces rugueuses, pour différentes pertes de charge. Les profils de vitesse ont été obtenus en régime stationnaire, les phénomènes que nous observons ne peuvent

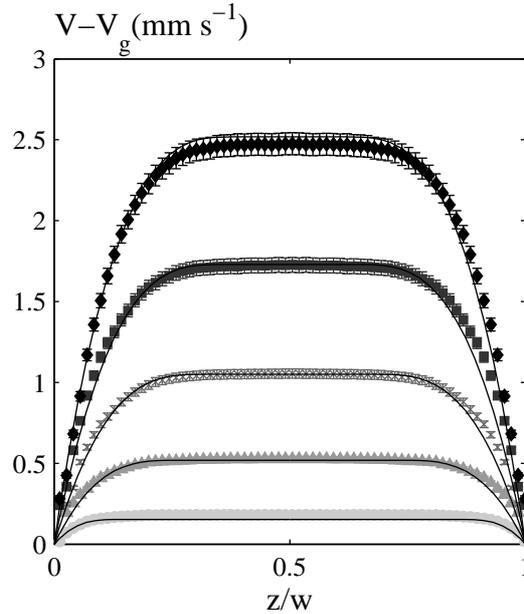


FIG. 3.11 – Ajustement des profils de vitesse obtenus dans le canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large avec l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^n$ . Les symboles correspondent aux profils de vitesse expérimentaux, les traits pleins correspondent aux profils théoriques. Les valeurs de  $\sigma_0$  et  $n$  sont constantes ( $\sigma_0 = 20$  et  $n = 0,5$ ) mais la valeur de  $A$  varie en fonction de la perte de charge :  $3,28$  ( $\bullet$ ),  $5,3$  ( $\blacktriangle$ ),  $6,3$  ( $\times$ ),  $6,97$  ( $\blacksquare$ ) et  $7,48 \text{ Pa}\cdot\text{s}^2$  ( $\blacklozenge$ ). Toutes ces valeurs sont récapitulées dans la table 3.1.

donc pas être dus à la mise en écoulement de l'émulsion.

Deux hypothèses sont envisagées pour expliquer ces résultats :

- le cisaillement provoque un changement structural de l'émulsion (coalescence ou fractionnement de gouttelettes d'huile),
- la concentration en gouttelettes n'est pas homogène sur toute la largeur du canal, ie. la fraction en huile varie avec  $z$ . Nous pouvons penser, par exemple, à de la déplétion en gouttelettes d'huile proches des parois.

### Un effet du cisaillement sur la taille et l'organisation des gouttelettes d'huile ?

La taille et la forme des gouttelettes d'huile ne varient pas entre l'entrée et la sortie de la puce. L'émulsion ne subit donc pas de changements structuraux en s'écoulant dans le canal.

La figure 3.12 montre qu'il n'y a pas d'agencement particulier des gouttelettes d'huile lorsque l'émulsion s'écoule dans le canal : il n'y a pas de ségrégation en taille de goutte dans le canal, ni cristallisation des gouttelettes proche des parois.

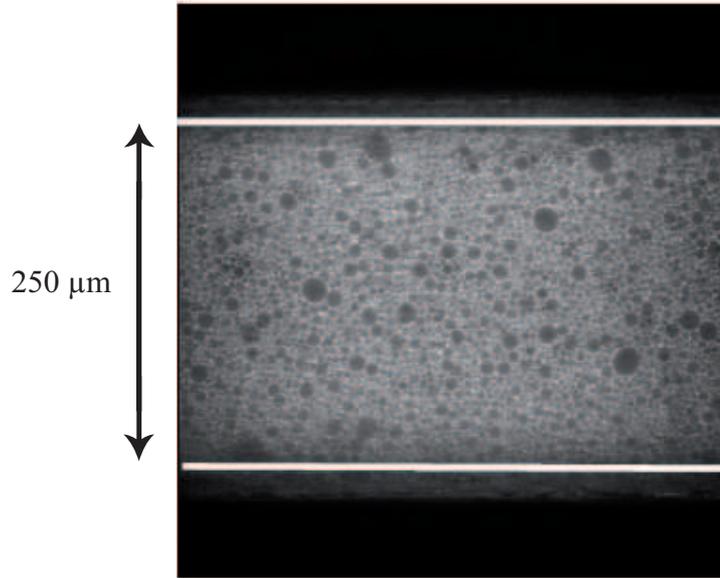


FIG. 3.12 – Image prise au microscope confocal de l’émulsion s’écoulant dans le canal rugueux de  $250 \mu\text{m}$  de large. Aucun agencement particulier des gouttelettes d’huile n’est observé dans le canal.

### Un couplage concentration-cisaillement ?

Les gouttelettes d’huile pourraient migrer vers les régions de faible taux de cisaillement, ce qui pourrait créer des zones de viscosité plus faible au voisinage de la paroi.

Nous allons dans un premier temps chercher à estimer les variations en fractions volumiques en huile nécessaires pour expliquer nos profils de vitesse par des variations en concentration en huile. Puis nous déterminerons expérimentalement ces variations.

Pour connaître les variations de la fraction volumique en huile nécessaire pour expliquer nos résultats en terme de variation de  $\phi$ , nous avons réalisé des mesures de courbes d’écoulement pour différentes fractions volumiques de cette émulsion, en cellule cône-plan ( $R = 20 \text{ mm}$  et  $\alpha = 2^\circ$ ).

Les courbes de rhéologie locales sont superposée aux courbes de rhéologie obtenue avec le rhéomètre. Pour une contrainte supérieure à la contrainte seuil, nous pouvons associer à chaque point expérimental une fraction volumique. Or, à un point expérimental correspond une position dans le canal. Nous pouvons ainsi reconstruire le profil de fraction volumique en huile pour  $0 < z/w < 0,33$  et  $0,66 < z/w < 1$  (points dont la contrainte correspondante est supérieure à  $\sigma_0$ ). Pour ces points, la fraction volumique en huile est systématiquement inférieure à la fraction volumique de l’échantillon ( $\phi = 0,75$ ). Par conservation de la masse,

TAB. 3.2 – Valeur de la contrainte seuil  $\sigma_0$  et du facteur  $A$  qui décrivent la courbe d'écoulement de l'émulsion avec une équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^{0,5}$  en fonction de la fraction volumique en huile  $\phi$ .

$\phi$	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>2</sup> )
0,70	6	8
0,75	11,25	11,65
0,80	24	15
0,85	39	20

il faut que pour  $0,33 < z/w < 0,66$ ,  $\phi > 0,75$ . Les variations de fractions volumiques en huile qu'il faudrait pour expliquer nos profils de vitesse par des variations de  $\phi$  sont représentées par la courbe sur la figure 3.13.

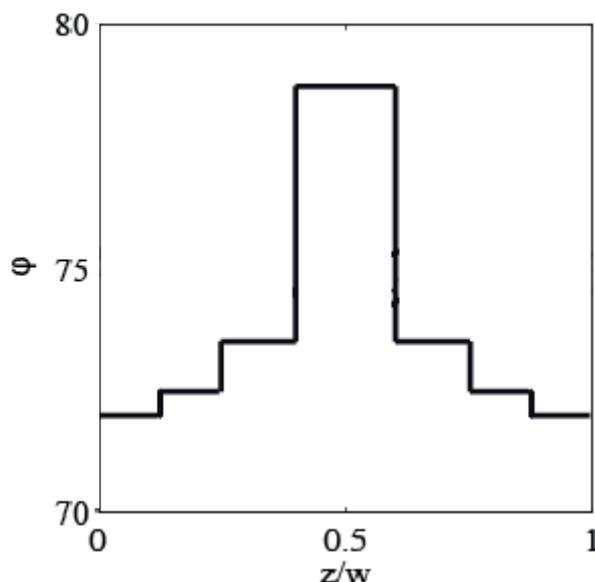


FIG. 3.13 – Variations de la fraction volumique en huile  $\phi$  nécessaires pour expliquer nos profils de vitesse en terme de modulation de  $\phi$ .

Il faudrait des variations de fractions volumiques en huile de 12% pour expliquer nos courbes de rhéologie locales (et les profils de vitesse) en terme de variation de concentration spatiale en gouttes d'huile.

Afin de quantifier les variations de fraction en huile lors de l'écoulement de l'émulsion dans le canal, nous avons réalisé des profils de concentration en gouttelettes d'huile en fonction de la position dans le canal. La phase continue de l'émulsion ( $\phi = 0,75$ ) est marquée avec de la Rhodamine B. Des images de l'émulsion au repos dans le canal sont enregistrées

au microscope confocal. Grâce au traitement d'images par matlab, nous reconstruisons le profil d'intensité, en unité arbitraire de fluorescence, en fonction de la position dans le canal ( $I(\Delta P = 0)$ ).

En procédant de la même façon pour l'émulsion s'écoulant dans le canal pour une perte de charge  $\Delta P$  donnée, le profil d'intensité en fonction de la position  $z$  dans le canal  $I(\Delta P)$  peut être reconstruit. L'intensité du faisceau laser et le nombre d'images par seconde ont été maintenus constants pour toutes les expériences.

Pour pouvoir connaître, à partir des mesures d'intensité, la fraction volumique en huile en fonction de la position dans le canal, il faut calibrer le dispositif expérimental, c'est à dire la relation entre l'intensité et  $\phi$ .  $\Delta\phi/\Delta I = 2,36$  en unité arbitraire d'intensité de fluorescence (figure 3.14 (a)). Nous en déduisons  $\phi(\Delta P)$  en fonction de la position dans le canal. L'évolution de la fraction volumique en gouttelettes en fonction de la position dans le canal est présentée sur la figure 3.14 (b). Les modulations de concentration en gouttelettes sont inférieures à 1% et sont indépendantes de la perte de charge appliquée.

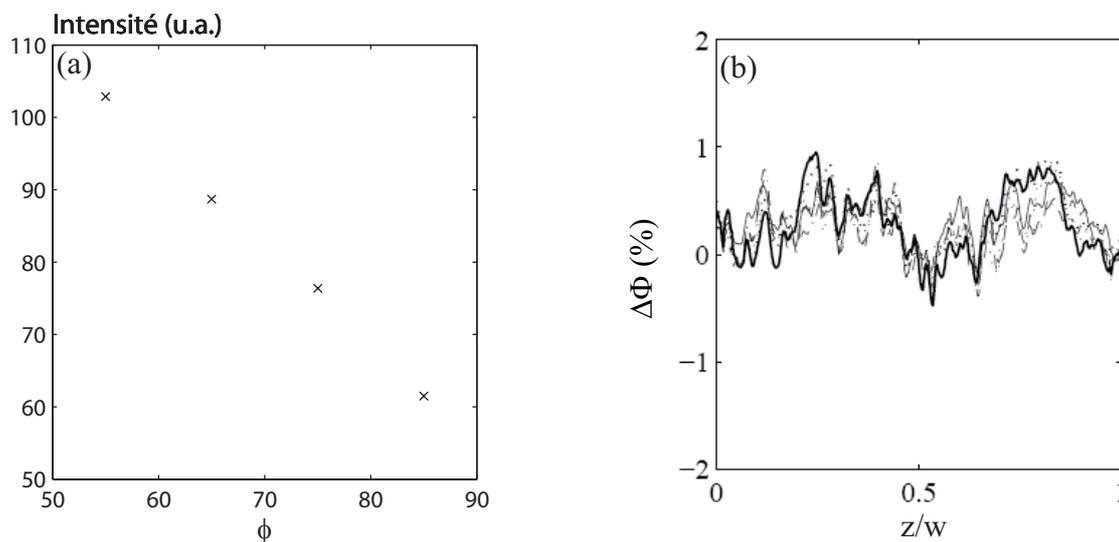


FIG. 3.14 – (a) Variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la fraction volumique en huile  $\phi$ . La phase aqueuse est marquée avec de la rhodamine, dont la concentration est maintenue constante pour les différentes fractions en huile. (b) Évolution de la fraction volumique en gouttelettes par rapport à sa valeur au repos, en fonction de la position dans le canal, pour différentes pertes de charge :  $\Delta P = 400$  (-),  $600$  (-.-),  $700$  (-),  $800$  (...),  $900$  (...) et  $1000$  (-) mbar.  $\Delta\phi = \phi(\Delta P) - \phi(\Delta P = 0)$ .

Ces modulations de concentration sont au maximum de 1%, donc beaucoup plus faibles que les variations de fraction volumique requises pour expliquer nos courbes de rhéologie locales (et les profils de vitesse) en terme de variation de concentration spatiale en gouttes d'huile (il faudrait une variation de concentration en gouttelettes de 12%). Nous n'avons pas observé de migration de pour cette émulsion en géométrie non confinée [52].

Nos résultats suggèrent que l'écoulement ne se couple pas à un paramètre structural et que les effets que nous observons sont intrinsèques à la rhéologie d'émulsion concentrée en milieu confiné (la rhéologie de cette émulsion dans une cellule de Couette avec un large entrefer est parfaitement décrite par une équation d'Herschel-Bulkley).

En résumé :

- Une équation rhéologique unique ne permet pas de rendre compte de l'écoulement d'une émulsion concentrée dans du canal microfluidique de  $250 \mu\text{m}$  de large avec des surfaces rugueuses pour différentes perte de charge.
- La taille des gouttelettes d'huile n'est modifiée par l'écoulement.
- La fraction volumique est homogène sur la largeur du canal.
- Les effets que nous observons sont intrinsèques à l'écoulement d'une émulsion concentrée ( $\phi = 0,75$ ) en milieu confiné.

### 3.3.2 Puces rugueuses : différents confinements

Nous avons fait varier la largeur du canal afin de vérifier si les effets que nous avons mis en évidence dans la canal de  $250 \mu\text{m}$  dépendent du confinement. La rugosité des parois confinant l'écoulement est la même pour tous les canyons. Tous les profils de vitesse ont été obtenus en régime stationnaire.

#### 3.3.2.1 Profils de vitesse et courbes de rhéologie locale

Les profils de vitesse expérimentaux obtenus, pour la même émulsion que dans le paragraphe 3.3.1, dans un canyon de  $125$  et  $85 \mu\text{m}$  de large,  $1 \text{ mm}$  de haut et  $6,5 \text{ cm}$  de long sont présentés sur les figures 3.15 (a) et (c). Les pertes de charge  $\Delta P$  à appliquer ont été calculées de façon à avoir la même gamme de contrainte à la paroi  $\sigma_p$  que pour l'expérience dans le canyon de  $250 \mu\text{m}$ . Pour un canal de largeur  $w$  et de longueur  $L$ , la contrainte à la paroi est calculée grâce à la formule :

$$\sigma_p = \frac{\Delta P}{2L} w. \quad (3.9)$$

Pour les deux confinements, l'écoulement est homogène, il n'y a pas de bandes de cisaillement. Les profils de vitesse correspondent à un écoulement « bouchon ». Lorsque la largeur du canal diminue, les profils de vitesse « s'arrondissent ». Tout se passe comme si

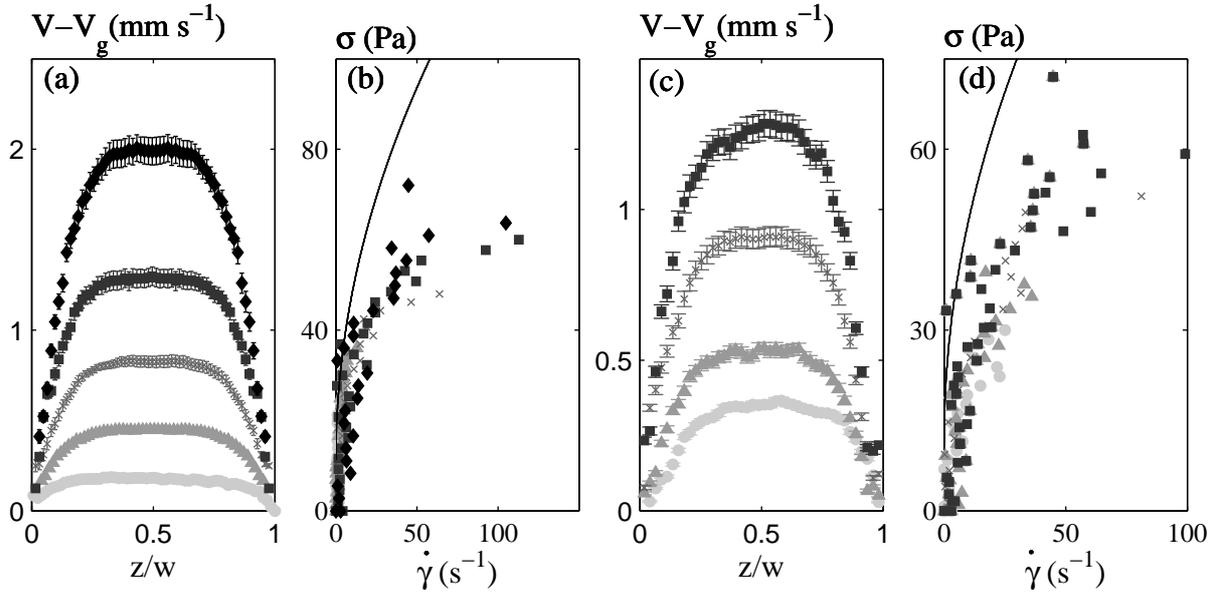


FIG. 3.15 – Profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes pertes de charge en fonction de la position réduite dans le canal  $z/w$ , pour un canal de  $125 \mu\text{m}$  (a) et  $85 \mu\text{m}$  (c). (a)  $\Delta P = 300$  ( $\bullet$ ),  $450$  ( $\blacktriangle$ ),  $600$  ( $\times$ ),  $750$  ( $\blacksquare$ ) et  $900$  mbar ( $\blacklozenge$ ) et (c)  $\Delta P = 500$  ( $\bullet$ ),  $660$  ( $\blacktriangle$ ),  $870$  ( $\times$ ) et  $1040$  mbar ( $\blacksquare$ ). Les barres d'erreur sont calculées à partir de la déviation standard des vitesses. (b) et (d) Courbes de rhéologie locale déduites de profils de vitesse expérimentaux, respectivement (a) et (c). La courbe en traits pleins correspond à l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$  qui permet d'ajuster les profils de vitesse pour le même émulsion en cellule de Couette avec un large entrefer.

l'émulsion est moins visqueuse lorsqu'elle est confinée.

Les courbes de rhéologie déduites de ces profils de vitesse sont présentées sur les figures 3.15 (b) et (d). Pour une largeur de canal donnée, les courbes obtenues pour différentes pertes de charge ne se superposent pas, elles s'étagent, quelque soit le confinement. Si l'on compare cette figure à la figure 3.9, les points expérimentaux pour un canyon de  $125 \mu\text{m}$  de large sont encore plus éloignés de la courbe de rhéologie obtenue par IRM que ceux du canyon de  $250 \mu\text{m}$ , ce qui est encore plus prononcé pour le canyon de  $85 \mu\text{m}$ . La contrainte seuil s'effondre et le facteur  $A$  diminue. Pour ces deux largeurs de canyons, les courbes de rhéologie locale ne se superposent pas, même si le phénomène est moins marqué pour le canyon de  $250 \mu\text{m}$ .

Tout laisse à penser que ni l'équation rhéologique qui décrit l'écoulement de cette émulsion en cellule de Couette ( $\sigma_0 = 11,65 + 11,25 \dot{\gamma}^{0,5}$ ), ni celles qui décrivent l'écoulement dans un canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large ( $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^n$ , avec  $\sigma_0 = 20$  Pa,  $n = 0,5$  et  $A$  variable) ne permettront pas de rendre compte de ces profils de vitesse.

### 3.3.2.2 Quelle équation rhéologique pour décrire l'écoulement ?

Les profils de vitesse théoriques calculés à partir de l'équation d'Herschel-Bulkley ne se superposent pas à nos données expérimentales, comme le montre les figures 3.16 (a) et (c). Nous avons alors ajusté nos données expérimentales avec l'équation d'Herschel-Bulkley en considérant  $A$  et  $\sigma_0$  comme variables (figures 3.16 (b) et (d)). Les valeurs des différents paramètres qui permettent de reproduire nos profils de vitesse sont résumés dans la table 3.3.

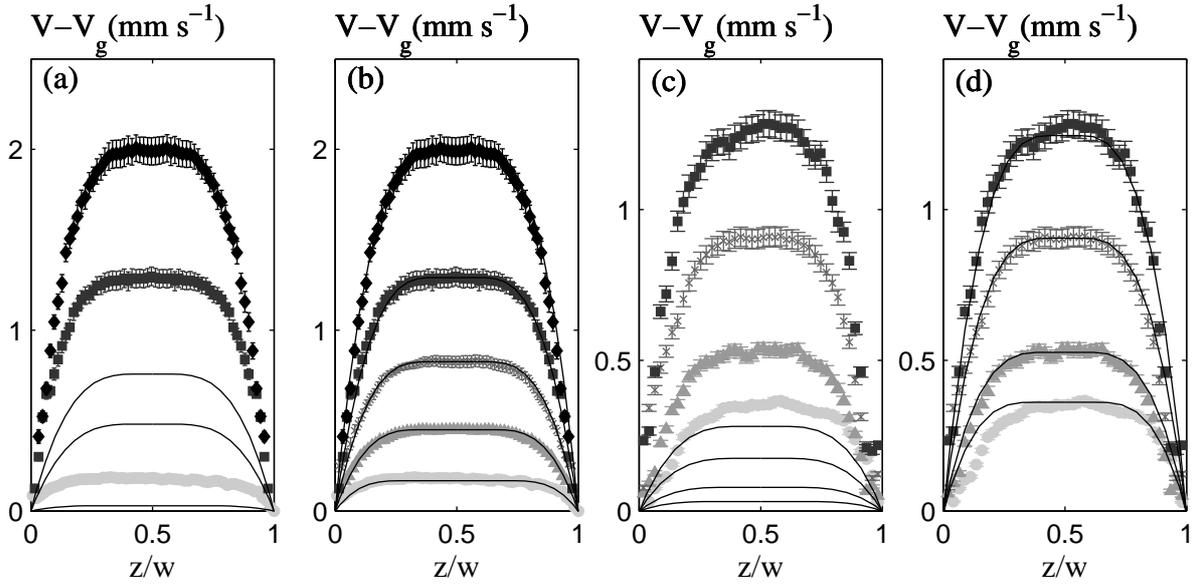


FIG. 3.16 – Ajustement des profils de vitesse expérimentaux obtenus dans un canyon de  $125 \mu\text{m}$  (a) et (b) et  $85 \mu\text{m}$  (c) et (d) de large,  $6,5 \text{ cm}$  de long et  $1 \text{ mm}$  de haut. Les symboles correspondent aux points expérimentaux. (a) et (c) les courbes en traits pleins correspondant aux profils de vitesse théoriques calculés à partir de l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$ . (b) et (d) les courbes en traits pleins correspondent aux profils théoriques calculés à partir de l'équation  $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^{0,5}$ . Les valeurs de  $\sigma_0$  et  $A$  utilisées sont récapitulées dans la table 3.3.

Nous ne pouvons pas trouver un unique jeu de paramètres  $\sigma_0$ ,  $A$  et  $n$  pour ajuster nos profils de vitesse. Pour une largeur de canal donnée, la contrainte seuil  $\sigma_0$  et l'exposant  $n$  sont constants mais la valeur de  $A$  varie en fonction de la perte de charge  $\Delta P$  appliquée. La valeur de  $n$  est la même que pour le canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large.

La forme « plus arrondie » des profils de vitesse lorsque l'écoulement est confiné se retrouve dans les valeurs des contraintes seuils : elle diminue de façon significative avec le confinement ( $\sigma_0 = 20 \text{ Pa}$  pour  $w = 250 \mu\text{m}$ ,  $13 \text{ Pa}$  pour  $125 \mu\text{m}$  et  $5 \text{ Pa}$  pour  $85 \mu\text{m}$ ).

Pour le canyon de  $125 \mu\text{m}$ , les courbes de rhéologie locale sont moins dispersées que dans le canal de  $250 \mu\text{m}$ , nous ne pouvons cependant pas trouver une équation rhéologique unique pour rendre compte de l'écoulement. Une petite variation de  $A$  n'aura que peu

TAB. 3.3 – Valeurs des paramètres  $\sigma_0$  et  $A$  qui ont servi à ajuster les profils de vitesse expérimentaux des figures 3.16 (b) et (d) avec l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^{0,5}$ . **Il n'existe pas une seule et unique équation rhéologique qui rende compte de nos données expérimentales.**

Canyon de 125 $\mu\text{m}$			Canyon de 85 $\mu\text{m}$		
$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^2$ )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^2$ )
300	13	4,15	500	5	2,5
450	13	5,45	660	5	3,65
600	13	6,25	870	5	4,0
750	13	6,8	1040	5	4,45
900	13	6,95			

d'influence sur la courbe de rhéologie prédite mais beaucoup plus sur les profils de vitesse théoriques, comme le montre la figure 3.17.

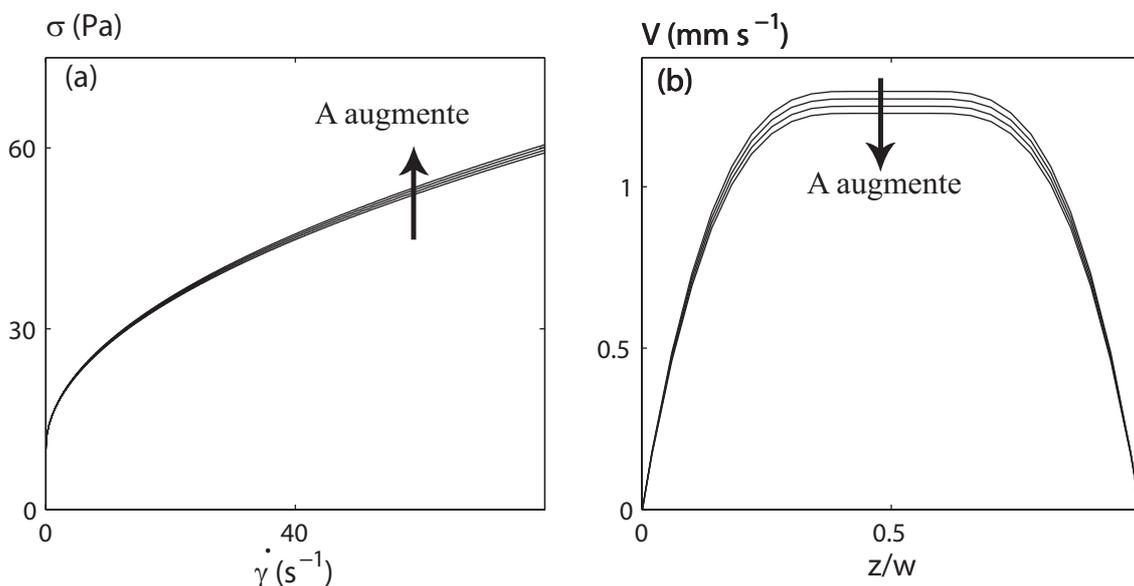


FIG. 3.17 – Influence de petites variations du paramètre  $A$  sur la courbe de rhéologie (a) et les profils de vitesse (b). Calculs faits pour un canal de 125  $\mu\text{m}$  de large, 6,5 cm de long pour une perte de charge de 600 mbar.  $\sigma_0 = 10$  Pa et  $A$  prend différentes valeurs : 5,5, 5,55, 5,6 et 5,65  $\text{Pa}\cdot\text{s}^2$ .

En résumé :

- quelque soit le confinement (ie. la largeur du canal), une seule équation rhéologique ne permet pas de rendre compte de l'écoulement de l'émulsion pour différentes perte de charge.
- Lorsque l'émulsion est confinée, la forme des profils de vitesse s'arrondie et sa contrainte seuil diminue.

### 3.3.3 Puces lisses : différents confinements

Nous allons maintenant faire varier la rugosité des parois : écoulement dans un capillaire à surfaces lisses. La méthode d'acquisition des profils de vitesse est un peu différente car à une hauteur  $z$  du capillaire (de hauteur  $w$ ) correspond un point du profil de vitesse. La déduction des courbes de rhéologie locale à partir de profils de vitesse est la même.

Nous avons choisi deux tailles de capillaires commerciaux :

- $w = 110 \mu\text{m}$
- $w = 56 \mu\text{m}$

#### 3.3.3.1 Profils de vitesse et courbes de rhéologie locale

Les pertes de charge à appliquer ont été calculées de façon à avoir la même gamme de contrainte à la paroi que pour les expériences en canyon. Ce qui correspond à des pressions relativement élevées : de 800 mbar à 3,4 bars. Seuls 4 profils de vitesse sont présentés, car pour celui correspondant au plus petit  $\Delta P$ , le profil était plat. La vitesse mesurée correspondait à la vitesse de glissement.

Les profils de vitesse obtenus sont présentés sur les figures 3.18 (a) et (c). Un point du profil correspond à une hauteur  $z$  dans le capillaire. Nous enregistrons des images tous les  $4,5 \mu\text{m}$ .

L'écoulement est homogène, il n'y a pas de bandes de cisaillement. Les profils de vitesse correspondent à un écoulement « bouchon ». Les vitesses de glissement sont beaucoup plus importantes que pour des canyons. L'influence de la rugosité des surfaces et du confinement sur la vitesse de glissement sera étudiée dans le chapitre suivant.

Les courbes de rhéologie locale déduites de ces profils de vitesse sont présentées sur les figures 3.18 (b) et (d). Le nombre de points expérimentaux des profils de vitesse étant plus faible en capillaire qu'en canyon, les courbes de rhéologie locale sont moins bien définies dans ce dernier cas (elles sont construites à partir de la dérivée locale des profils de vitesse expérimentaux).

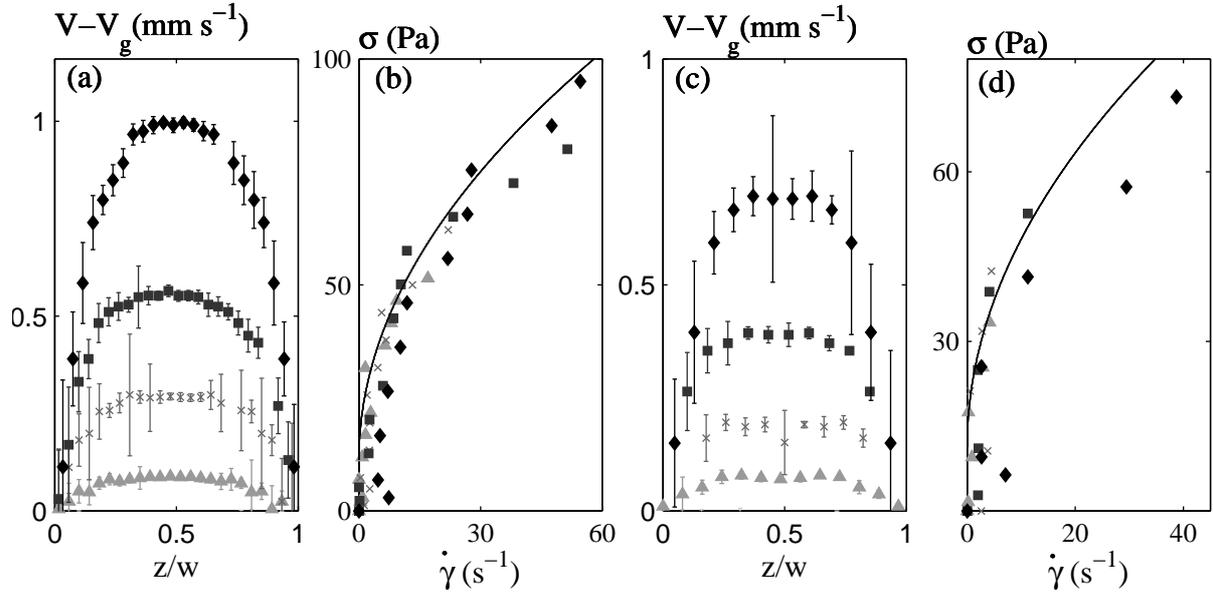


FIG. 3.18 – Profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes pertes de charge en fonction de la position réduite dans le canal  $z/w$ , pour un capillaire de  $112 \mu\text{m}$  (a) et  $56 \mu\text{m}$  (c). (a)  $\Delta P = 800$  ( $\blacktriangle$ ),  $1070$  ( $\times$ ),  $1340$  ( $\blacksquare$ ) et  $1630$  mbar ( $\blacklozenge$ ) et (c)  $\Delta P = 1730$  ( $\blacktriangle$ ),  $2310$  ( $\times$ ),  $2920$  ( $\blacksquare$ ) et  $3470$  mbar ( $\blacklozenge$ ). Les barres d'erreur sont calculées à partir de la déviation standard des vitesses. (b) et (d) Courbes de rhéologie locale déduites de profils de vitesse expérimentaux, respectivement (a) et (c). La courbe en traits pleins correspond à l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$  qui permet d'ajuster les profils de vitesse pour le même émulsion en cellule de Couette avec un large entrefer.

L'étagement des courbes de rhéologie observé en canyon est beaucoup moins prononcé pour des surfaces lisses. Les données expérimentales se rapprochent de la courbe de rhéologie obtenue en cellule de Couette sans toutefois se superposer parfaitement.

### 3.3.3.2 Quelle équation rhéologique pour décrire l'écoulement ?

Les courbes de rhéologie locale déduites des profils de vitesse en capillaire formant un nuage de point autour de la courbe obtenue en IRM, nous pourrions penser que les profils de vitesse théoriques calculés à partir de l'équation  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$  doivent se rapprocher des profils expérimentaux. Ces profils sont présentés sur les figures 3.19 (a) et (c). Les profils de vitesse théoriques ne se superposent pas aux points expérimentaux. L'écart entre les deux est cependant moins important que pour les profils en canyon.

Nous avons ensuite cherché les valeurs de  $\sigma_0$  et  $A$  qui permettaient d'ajuster au mieux nos profils de vitesse expérimentaux,  $n$  est maintenu constant ( $n = 0,5$ ). Les valeurs correspondant aux profils des figures 3.19 (b) et (d) sont résumées dans la table 3.4.

Nous ne pouvons pas trouver un unique jeu de paramètres  $\sigma_0$ ,  $A$  et  $n$  pour décrire

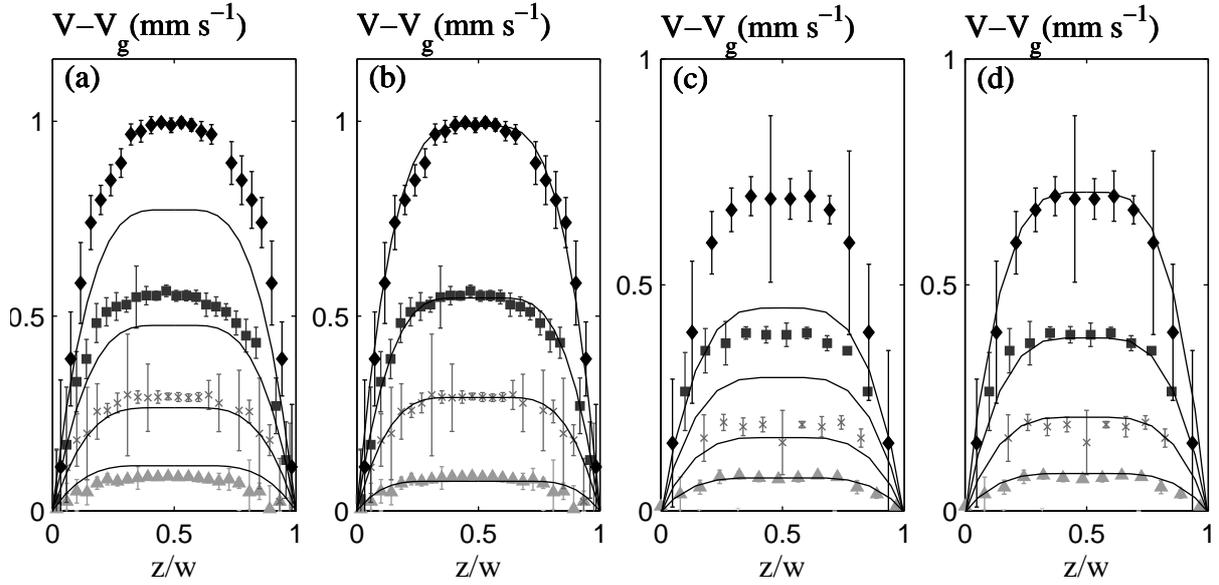


FIG. 3.19 – Ajustement des profils de vitesse expérimentaux obtenus dans un capillaire de  $112\ \mu\text{m}$  (a) et (b) et  $56\ \mu\text{m}$  (c) et (d). (a) et (c) Les courbes en traits pleins correspondant aux profils de vitesse théoriques calculés à partir de l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$ . (b) et (d) Les courbes en traits pleins correspondant aux profils théoriques calculés à partir de l'équation  $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^{0,5}$ . Les valeurs de  $\sigma_0$  et  $A$  utilisées sont récapitulées dans la table 3.4.

TAB. 3.4 – Valeurs des paramètres  $\sigma_0$  et  $A$  qui ont servi à ajuster les profils de vitesse expérimentaux de la figure 3.19 (b) et (d) avec l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A\dot{\gamma}^{0,5}$ . **Il n'existe pas une seule et unique équation rhéologique qui rende compte de nos données expérimentales.**

Capillaire de $112\ \mu\text{m}$			Capillaire de $56\ \mu\text{m}$		
$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^2$ )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^2$ )
800	10	18,45	1730	10	11,5
1070	10	14,55	2310	10	10,67
1340	10	14,7	2920	10	10,5
1630	10	12,85	3470	10	9,5

l'écoulement de l'émulsion dans des capillaires, quelque soit le confinement.

Pour terminer l'étude des profils de vitesse de cette émulsion, nous allons maintenant analyser l'effet de la nature des surfaces confinant l'écoulement.

### 3.3.4 Influence de l'état de surface

En comparant les profils de vitesse obtenus pour deux confinements identiques mais des rugosité de surface différentes (canyon de  $125\ \mu\text{m}$  et capillaire de  $112\ \mu\text{m}$  (c) et (d)), nous pouvons mettre en évidence l'influence de l'état de surface. Les images de prises au microscope électronique à balayage des deux états de surfaces sont présentées sur la figure 3.20.

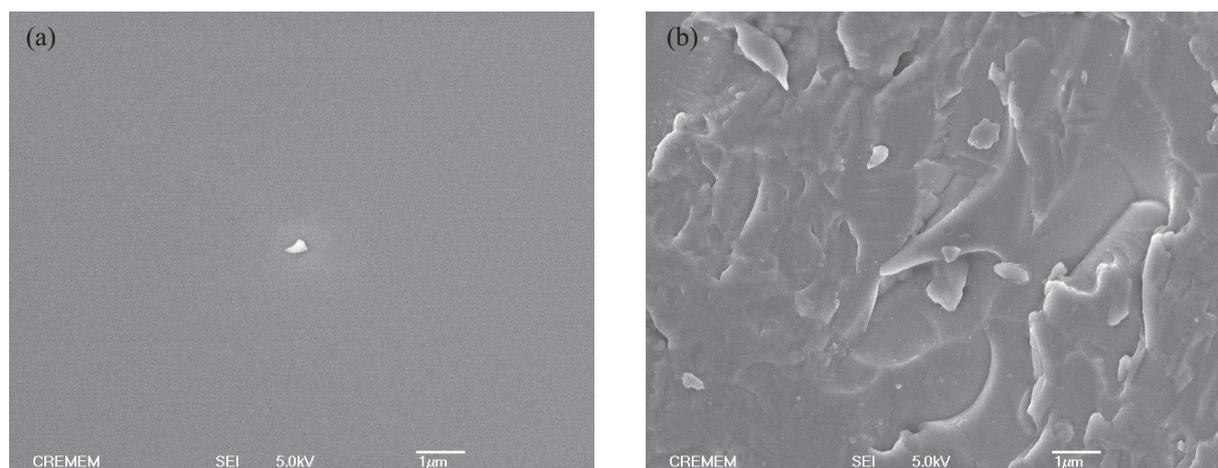


FIG. 3.20 – Images prises au microscope électronique à balayage des états de surface des puces utilisées. (a) Morceau de capillaire commercial lisse. La « tâche » au centre de la photo est une poussière qui a servi à faire la mise au point. (b) Bord des lames de microscope ayant servi à faire les puces rugueuses. L'échelle est identique sur les deux figures,  $1\ \mu\text{m}$ .

Les profils de vitesse obtenus dans les deux puces sont représentés sur les figures 3.21 : canyon de  $125\ \mu\text{m}$  (a) et (b) et capillaire de  $112\ \mu\text{m}$  (c) et (d). La vitesse de glissement a été soustraite des figures (a) et (c).

Ces figures ont déjà été présentées dans les paragraphes précédents, mais elles sont ici mises à la même échelle afin de comparer l'influence de la rugosité des surfaces confinant l'écoulement sur la forme et l'amplitude des profils de vitesse.

Les contraintes à la paroi pour les deux géométries et les différentes perte de charge sont résumées dans la table 3.5.

La vitesse de glissement est beaucoup plus importante pour des surfaces lisses que pour des surfaces rugueuses.

L'amplitude réelle des profils de vitesse dépend de la rugosité des parois confinant l'écoulement : pour une contrainte à la paroi donnée, il y a un facteur 2 entre les surfaces rugueuses et lisses, indépendamment de la vitesse de glissement.

Une surface rugueuse fluidifie l'émulsion. L'effet de la nature des surfaces semble donc très important.

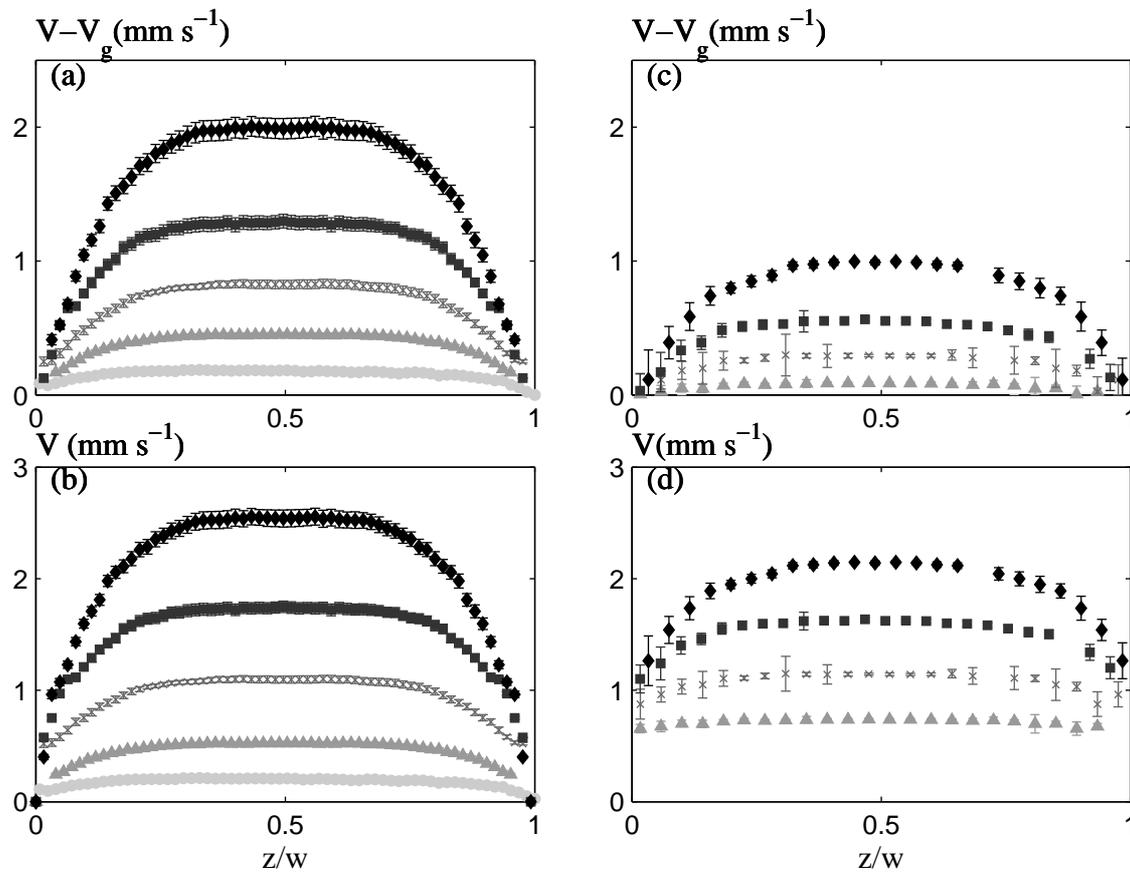


FIG. 3.21 – Profils de vitesse pour deux confinements identiques mais des états de surface différents : (a) et (b)  $w = 125 \mu\text{m}$  pour des surfaces rugueuses et (c) et (d)  $w = 112 \mu\text{m}$  pour des surfaces lisses. Les vitesses de glissement ont été soustraites sur les figures (a) et (c). La gamme de contrainte à la paroi est la même dans les deux cas : (a) 28,85 (●), 43,27 (▲), 57,69 (×), 72,11 (■) et 86,54 Pa (◆) et (b) 44,8 (▲), 59,92 (×) et 75,04 (■) et 91,28 Pa (◆).

En résumé :

- Une équation de la forme  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  ne permet pas de rendre compte de l'écoulement de l'émulsion en milieu confiné.
- Aucun phénomène physique lié à l'émulsion ne permet d'expliquer ces résultats.
- Les effets que nous observons sont intrinsèques à l'écoulement d'une émulsion concentrée en milieu confiné.
- La nature des surfaces joue un rôle très important : des surfaces rugueuses fluidifient l'émulsion.

TAB. 3.5 – Contraintes à la paroi  $\sigma_p$  en fonction de la perte de charge appliquée  $\Delta P$  pour les différentes puces utilisées.

canyon de 250 $\mu\text{m}$		Capillaire de 112 $\mu\text{m}$	
$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)
300	26,7	-	-
450	40,1	800	44,8
600	53,5	1070	59,9
750	66,9	1340	75,1
900	80,3	1630	91,2

Si nous regroupons sur la même figure toutes les courbes de rhéologie locale déduites des profils de vitesse présentés dans ce chapitre, nous obtenons un nuage de points comme le montre la figure 3.22. À un cisaillement correspond toute une gamme de contrainte. Cette figure illustre bien le fait qu'une équation rhéologique unique ne peut rendre compte de nos données expérimentales.

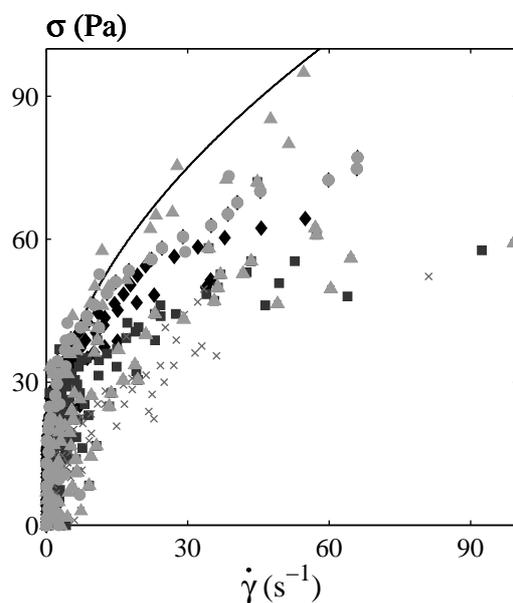


FIG. 3.22 – Courbes de rhéologie locales déduites des profils de vitesse expérimentaux pour différentes largeur de canal et rugosité de surface  $w = 250 \mu\text{m}$  rugueux (◆),  $125 \mu\text{m}$  rugueux (■),  $86 \mu\text{m}$  rugueux (×),  $112 \mu\text{m}$  lisse (▲) et  $56 \mu\text{m}$  lisse (●).

# Chapitre 4

## Modélisation microscopique de l'écoulement d'une émulsion concentrée

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une relation  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  ne permet pas de rendre compte de l'écoulement d'une émulsion concentrée en milieu confiné. Dans ce chapitre, nous proposons une loi constitutive qui décrit l'écoulement local d'un matériau vitreux mou (ici une émulsion concentrée). Ce modèle microscopique scalaire permet de rendre compte de tous nos profils de vitesse, quelle que soit la rugosité des surfaces, le confinement et la perte de charge appliquée. Nous mettons en évidence l'existence d'une longueur  $\xi$  caractéristique de la coopérativité de l'écoulement unique pour une fraction en huile  $\phi$  donnée.

Dans la suite du chapitre, nous étudierons l'influence de la fraction volumique en huile sur cette longueur caractéristique. Nous montrerons tout d'abord que pour  $\phi < \phi_c$ , une équation rhéologique unique permet de rendre compte de nos résultats. Il n'y a donc des effets non locaux que pour l'écoulement d'émulsions concentrées. La longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement augmente avec la fraction volumique en huile.

Nous avons ensuite étudié deux autres émulsions :

- l'émulsion B, dont le diamètre moyen des gouttelettes d'huile est le même que pour l'émulsion A mais la polydispersité est plus importante (36% contre 20% pour la A).
- l'émulsion C dont la polydispersité est identique à celle de l'émulsion B mais dont le diamètre moyen des gouttelettes d'huile est deux fois plus petit.

L'étude de ces deux nouvelles émulsions nous permet de montrer que les effets mis en évidence dans le chapitre précédent n'étaient pas propre à l'émulsion A. Notre modèle est généralisable pour décrire le comportement d'émulsions concentrées. Nous étudierons enfin l'influence de la taille des gouttelettes et leur polydispersité sur la valeur de la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement.

## 4.1 Présentation du modèle

Pour comprendre comment coule une émulsion, concentrons nous sur une gouttelette d'huile et analysons son déplacement : pour qu'une goutte se déplace, il faut qu'elle change de voisins. Pour ce faire, la goutte se déforme : cette déformation est une transformation élastique. Lorsque la goutte atteint une déformation critique, ou lorsque la contrainte élastique stockée dans la goutte atteint une valeur supérieure à la valeur de la contrainte seuil microscopique, la goutte change de voisins et se déplace. Cet évènement, qui est une transformation plastique, est appelé réarrangement. Notons que pour que le système s'écoule de façon macroscopique, il faut que les réarrangements percolent dans l'échantillon.

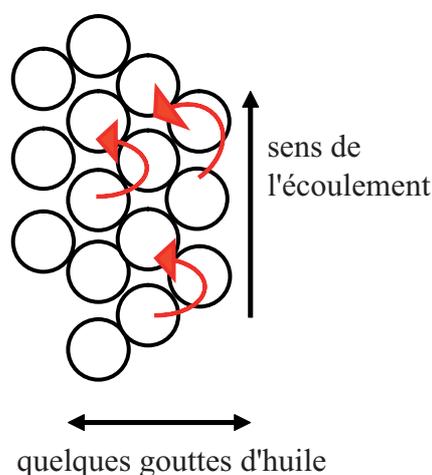


FIG. 4.1 – Représentation schématique de l'écoulement d'une émulsion concentrée.

La viscosité du fluide est donc reliée au nombre de réarrangements par unité de temps. Ce nombre de réarrangements est une fonction de la contrainte macroscopique locale. Par ailleurs, le taux de réarrangements est une fonction de l'espace. En effet, les réarrangements induisent une modification non locale du champ de contrainte. Lors d'un réarrangement, la contrainte est redistribuée dans l'échantillon. Ainsi, pour une même contrainte macroscopique, le taux de réarrangement en un point est plus grand si ce point est proche d'une région active où les réarrangements sont nombreux et est plus faible si ce point est voisin d'une région gelée où les réarrangements sont peu présents.

Comme la rhéologie du fluide est contrôlée par le nombre de réarrangements, la contrainte  $\sigma$  peut s'écrire comme le produit du module élastique  $G$ , du temps d'un réarrangement  $\tau$  (qui dépend de la contrainte) et du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  :  $\sigma = G * \tau * \dot{\gamma}$ . La fluidité, qui a été utilisée dans des études récentes de caractérisation rhéologique des fluides à seuil [53], est définie par  $f = 1/(G * \tau)$ . Nous obtenons donc la relation :

$$\sigma = \frac{\dot{\gamma}}{f}. \quad (4.1)$$

Pour rendre compte de la coopérativité de l'écoulement (des régions doivent bouger de manière corrélée pour permettre la relaxation du système), nous proposons d'écrire une équation sur la fluidité  $f$  où intervient un Laplacien. La fluidité définie localement  $f(z)$  obéit, en régime stationnaire, à une équation non locale :

$$f(z) = f_{volume} + \xi^2 \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2}. \quad (4.2)$$

Dans cette équation, le terme non local décrit comment l'activité plastique se propage dans le système : ceci rend compte de la coopérativité occasionnée par les événements plastiques qui ont lieu durant l'écoulement et  $\xi$  représente une longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement.

L'équation 4.2, couplée à la définition de la fluidité (équation 4.1), constitue notre modèle de rhéologie non local pour décrire l'écoulement d'une émulsion concentrée. Une solution analytique de l'équation 4.2 peut être obtenue, en considérant la fluidité  $f$  à une position  $z$  dans le canal comme l'intégrale de la contrainte sur toute la largeur du canal.

$f_{volume}$  est la valeur de la fluidité en l'absence d'inhomogénéité spatiale. C'est le cas pour l'expérience en cellule de Couette avec un large entrefer. S'il existe une inhomogénéité spatiale, comme par exemple en microfluïque, alors la fluidité  $f$  est différente de sa valeur de volume  $f_{volume}$  et nous avons besoin de conditions aux limites pour intégrer l'équation 4.2.

Trois conditions aux limites sont nécessaires :

- la première est donnée par symétrie par rapport au centre du canal, où  $\frac{\partial f}{\partial z} = 0$ ,
- la seconde est la valeur de la fluidité à la paroi  $f_{paroi} = \dot{\gamma}_{paroi} / \sigma_{paroi}$ ,
- et la dernière est la vitesse de glissement.

Quelles que soient les conditions aux limites sur la fluidité à la paroi, l'équation 4.2 ne peut se réduire à sa forme locale  $f_{volume}(z) = f_{volume}(\sigma(z))$ , à cause du terme de diffusion non local.

L'équation 4.2 est résolue numériquement avec les trois conditions aux limites présentées. Les profils de vitesse sont calculés en intégrant le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}(z)$  correspondant.

Le seul paramètre ajustable de ce modèle est la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement  $\xi$ . Elle est déterminée par ajustement des profils de vitesse prédits avec les profils expérimentaux, et non par ajustement des courbes de rhéologie, car comme pour le paramètre  $A$  de l'équation d'Herschel-Bulkley, les profils de vitesse sont beaucoup plus sensibles à une faible variation de  $\xi$  que les courbes de rhéologie.

## 4.2 Analyse de nos premiers résultats avec le modèle

Pour analyser nos résultats avec le modèle non local, il nous faut calculer les conditions aux limites pour chaque expérience réalisée dans chaque puce.

### 4.2.1 Conditions aux limites pour les différentes puces utilisées

#### 4.2.1.1 Fluidité à la paroi

Nous avons caractérisé le comportement de l'écoulement proche des parois en étudiant la relation entre le cisaillement à la paroi  $\dot{\gamma}_p$  et la contrainte à la paroi  $\sigma_p$ , dont le ratio définit la fluidité à la paroi  $f_p$ .

- le cisaillement à la paroi  $\dot{\gamma}_{paroi}$  est calculé à partir de la pente locale des profils de vitesse,
- la contrainte à la paroi est définie par  $\sigma_p = \frac{\Delta P w}{2L}$ , où  $w$  est la largeur du canal de longueur  $L$  et  $\Delta P$  la perte de charge appliquée pour générer l'écoulement.

Pour chaque puce, les valeurs de la fluidité et de la contrainte à la paroi correspondant aux différentes pertes de charges  $\Delta P$  sont résumées dans la table 4.1.

TAB. 4.1 – Fluidités et contraintes à la paroi en fonction de la perte de charge appliquée pour les différentes puces.

canyon de 250 $\mu\text{m}$			canyon de 125 $\mu\text{m}$			canyon de 85 $\mu\text{m}$		
$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ ( $\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ ( $\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ ( $\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
300	26,7	0,35	300	28,8	0,36	500	32,6	0,6
450	40,1	0,54	450	43,2	0,59	660	43,1	0,75
600	53,5	0,80	600	57,6	0,82	870	56,8	0,93
750	66,9	1,04	750	72,1	1,05	1040	68,1	1,12
900	80,3	1,25	900	86,5	1,28			

Capillaire de 112 $\mu\text{m}$			Capillaire de 56 $\mu\text{m}$		
$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ ( $\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ ( $\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
800	44,8	0,08	1730	48,4	0,12
1070	59,9	0,25	2310	64,4	0,3
1340	75,1	0,41	2920	81,7	0,45
1630	91,2	0,59	3470	97,1	0,65

La figure 4.2 est une représentation graphique des données de la table 4.1. Les points expérimentaux se rassemblent sur deux courbes maîtresses : une pour les surfaces lisses et une pour les surfaces rugueuses. La fluidité à la paroi ne dépend donc pas du confinement mais seulement de la rugosité des surfaces confinant l'écoulement.

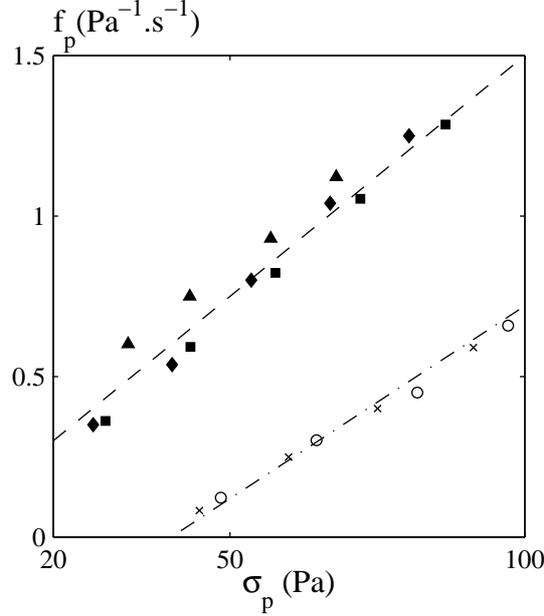


FIG. 4.2 – Rhéologie de surface : évolution de la fluidité à la paroi  $f_p$  en fonction de la contrainte à la paroi  $\sigma_p$  pour les différentes puces utilisées : canyon de 250  $\mu\text{m}$  rugueux ( $\blacklozenge$ ), canyon de 125  $\mu\text{m}$  rugueux ( $\blacksquare$ ), canyon de 86  $\mu\text{m}$  rugueux ( $\blacktriangle$ ), capillaire de 112  $\mu\text{m}$  lisse ( $\times$ ) et capillaire de 56  $\mu\text{m}$  lisse ( $\circ$ ). Les lignes en pointillées sont des guides, d'équation (–)  $f_p = 0,015 \sigma_p$  et (–.)  $f_p = -0,48 + 0,012 \sigma_p$ .

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la nature des surfaces (lisses ou rugueuses) semblait avoir une importance considérable : pour un confinement donné, des surfaces rugueuses fluidifient l'émulsion. La fluidité, définie par  $f = \frac{\dot{\gamma}}{\sigma}$ , est l'inverse de la viscosité. Comme le montre la figure 4.2, pour une contrainte à la paroi donnée, la fluidité à la paroi  $f_p$  est plus importante pour des surfaces rugueuses que pour des surfaces lisses. Donc pour des surfaces lisses, l'émulsion paraît plus visqueuse que pour des surfaces rugueuses : la rugosité induit des réarrangements. Ces mesures de fluidité à la paroi confirment donc nos observations des profils de vitesse en capillaire (surfaces lisses) de 112  $\mu\text{m}$  et en canyon (surfaces rugueuses) de 125  $\mu\text{m}$  de large.

#### 4.2.1.2 Vitesses de glissement

Les vitesses de glissement sont mesurées expérimentalement par l'interpolation des 4 derniers points du profil de vitesse avec la position des murs.

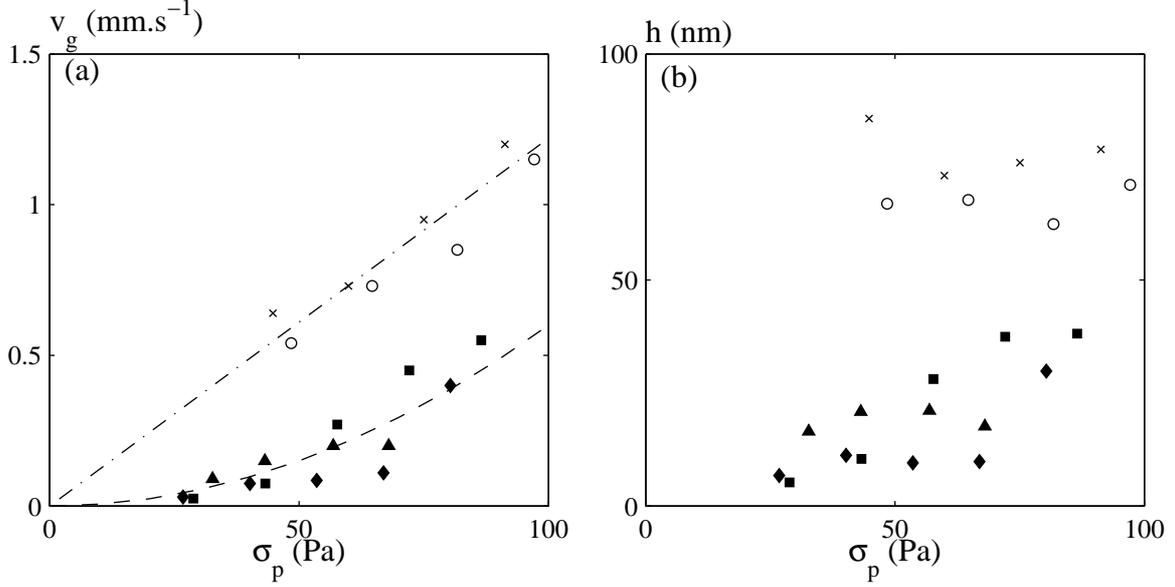


FIG. 4.3 – Évolution de la vitesse de glissement (a) et de l'épaisseur du film de lubrification (b) en fonction de la contrainte à la paroi  $\sigma_p$  pour différentes largeurs et rugosité de surface  $w = 250 \mu\text{m}$  rugueux ( $\blacklozenge$ ),  $125 \mu\text{m}$  rugueux ( $\blacksquare$ ),  $86 \mu\text{m}$  rugueux ( $\blacktriangle$ ),  $112 \mu\text{m}$  lisse ( $\times$ ) et  $56 \mu\text{m}$  lisse ( $\circ$ ). Les lignes sont des guides d'équation (- -)  $V_g = 6.10^{-5} \sigma_p^2$  et (-.-)  $V_g = 0,0122 \sigma_p$ .

Les vitesses de glissement sont beaucoup plus importantes pour des surfaces lisses, que pour des surfaces rugueuses. Comme pour la fluidité à la paroi, les points expérimentaux se regroupent sur deux courbes maîtresses en fonction de la rugosité des parois confinant l'écoulement.

Nos données sont reportées sur la figure 4.3 (a). Il semblerait que la vitesse de glissement suive un loi en  $\sigma_p^2$  pour les surfaces rugueuses et une loi en  $\sigma_p$  pour les surfaces lisses. Ceci n'est qu'une tendance, il est difficile de conclure car la gamme de contraintes à la paroi étudiée n'est pas très étendue.

Le phénomène de glissement apparent est lié à la déplétion de gouttelettes près des murs [4]. Une loi de glissement en  $\sigma_p^2$  a été mise en évidence pour les émulsions [60, 7] ou les suspensions concentrées de sphères molles [50, 49], pour des surfaces lisses et en l'absence d'attraction entre les particules et les parois. Nos données montrent que pour des surfaces confinant l'écoulement lisses, la loi de glissement est en  $\sigma_p$  et non  $\sigma_p^2$ . Par contre, pour des surfaces rugueuses, elle est en  $\sigma_p^2$ . Aucune loi de comportement n'a été mise en évidence dans la littérature pour des surfaces rugueuses. Dans le cas des suspensions, les auteurs trouvent cette loi à l'aide d'un modèle élasto-hydrodynamique qui décrit l'origine de la déplétion aux parois.

Le cisaillement supporté par les films de lubrification est donné par  $\sigma_p/\eta_f$ , où  $\eta_f$  est la

viscosité du film. Nous pouvons donc estimer l'épaisseur des films de lubrification grâce à la relation :

$$h = \frac{\eta_f v_g}{\sigma}, \quad (4.3)$$

où  $\eta_f$  est assimilée à la viscosité de la phase continue ( $\eta_f = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$  pour un mélange 50/50 massique eau/glycérol).

L'épaisseur de ces films varie entre 10 et 80 nm (figure 4.3 (b)), ce qui est du même ordre de grandeur que celles calculées pour les émulsions concentrées [60, 7]. Ces films sont plus épais pour des surfaces lisses que pour des surfaces rugueuses. Leur épaisseur semble peu dépendre de la contrainte à la paroi.

En résumé :

- Nos mesures démontrent l'existence d'une rhéologie de surface spécifique  $f_p = f_p(\sigma(z))$  qui, pour une émulsion donnée, ne dépend que de la rugosité des surfaces confinant l'écoulement.
- La vitesse de glissement ne dépend pas du confinement mais de la rugosité par parois confinant l'écoulement.

## 4.2.2 Analyse de nos résultats avec le modèle

Nous avons maintenant toutes les conditions aux limites nécessaires pour intégrer l'équation 4.2. La fluidité de volume  $f_{volume}$  est calculée à partir de l'équation rhéologique d'Herschel-Bulkley qui décrit parfaitement l'écoulement de l'émulsion en cellule de Couette, où aucun effet non local n'est observé :  $\sigma = 11,25 + 11,65 \dot{\gamma}^{0,5}$ . Le seul paramètre ajustable est la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement  $\xi$ .

### 4.2.2.1 Canyon de 250 $\mu\text{m}$ de large

Nous résolvons numériquement l'équation 4.2 grâce à la procédure matlab *bvp4c* (boundary value problem). Les profils de vitesse prédits par le modèle sont obtenus par intégration du taux de cisaillement local  $\dot{\gamma}(z)$ . Pour une valeur de  $\xi$ , nous pouvons donc prédire les courbes de rhéologie ainsi que les profils de vitesse qui leur sont associés.

Pour chaque perte de charge donnée, la valeur du paramètre  $\xi$  est ajustée pour reproduire au mieux le profil de vitesse expérimental correspondant.

Une unique valeur de la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement  $\xi$  rend compte de nos profils de vitesse expérimentaux et des courbes de rhéologie locales qui leur sont associées, indépendamment de la perte de charge appliquée, ce qui était a priori inattendu. L'accord entre les profils de vitesse théoriques et expérimentaux est bon (écart  $< 3\%$ ), tant au niveau du maximum de la vitesse, qu'au niveau de la forme (écoulement « bouchon »), comme le montre la figure 4.4 (a). Le modèle non local est capable de

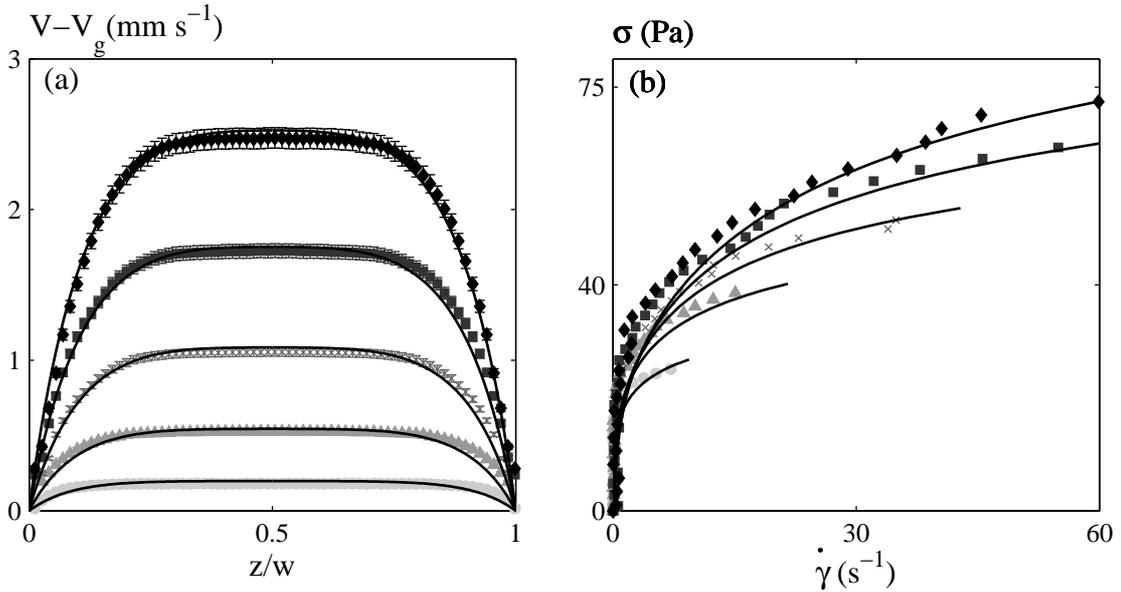


FIG. 4.4 – (a) Profils de vitesse expérimentaux obtenus en fonction de la position réduite dans le canal  $z/w$  et (b) courbes de rhéologie locale pour différentes pertes de charge  $\Delta P$  : 300 ( $\bullet$ ), 450 ( $\blacktriangle$ ), 600 ( $\times$ ), 750 ( $\blacksquare$ ) et 900 mbar ( $\blacklozenge$ ). Les courbes en traits pleins sont les profils de vitesse (a) et les courbes de rhéologie (b) prédits par le modèle non local (équation 4.2) avec une unique valeur du paramètre  $\xi = 22,3 \mu\text{m}$ .

prédire des courbes de rhéologie locale qui s'étagent, figure 4.4 (b).

La longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement est indépendante de la perte de charge. Pour quantifier l'influence du confinement et de l'état de surface sur ce paramètre, les profils de vitesse obtenus dans des canyons de 125 et 85  $\mu\text{m}$  et dans des capillaires de 112 et 56  $\mu\text{m}$  ont été analysés avec notre modèle non local.

#### 4.2.2.2 Généralisation aux autres puces

La valeur de  $\xi$  est, à priori, différente pour chaque puce (i.e. pour un état de surface et un confinement donné),  $\xi$  étant indépendant de la perte de charge appliquée.

Un résultat aussi surprenant qu'inattendu est qu'une unique valeur de  $\xi$  rend compte de nos profils de vitesse expérimentaux, quels que soient la perte de charge, le confinement et la rugosité des murs confinant l'écoulement.

Cette longueur  $\xi$  est associée à la fluidité, un paramètre dynamique qui est proportionnel au nombre de réarrangements par unité de temps et non à un paramètre d'ordre. Elle représente la distance sur laquelle un réarrangement va perturber l'écoulement. Pour cette fraction en huile ( $\phi = 0,75$ ) et l'émulsion étudiée, cette longueur est de 22,3  $\mu\text{m}$ , soit 4 tailles de gouttes d'huile, et ce quelle que soit la largeur du canal.

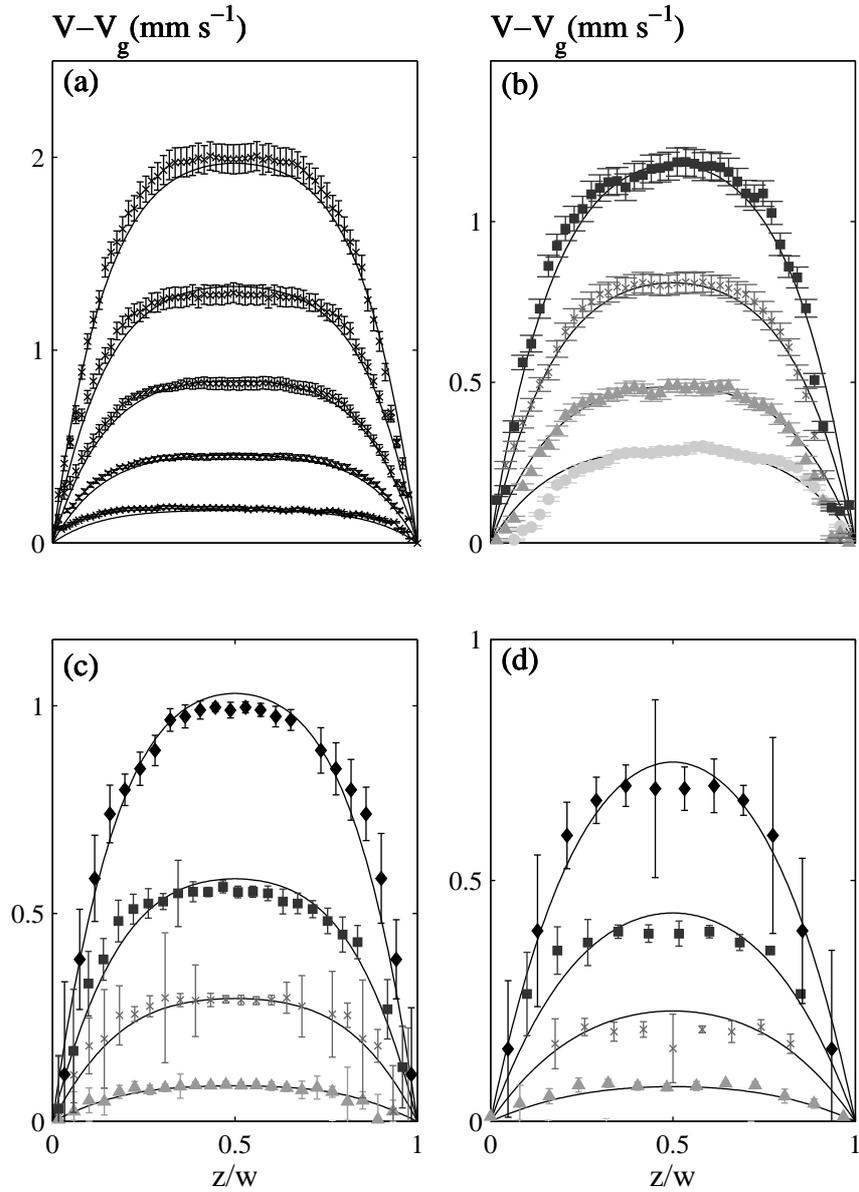


FIG. 4.5 – Profils de vitesse réalisés en microcanaux de largeur  $w$  et de rugosité de surfaces confinant l'écoulement différentes (a) canyon de  $125 \mu\text{m}$  rugueux, (b) canyon de  $86 \mu\text{m}$  rugueux, (c) capillaire de  $112 \mu\text{m}$  lisse et (d) capillaire de  $56 \mu\text{m}$  lisse. Les lignes en traits pleins sont les profils de vitesse prédits par le modèle non local (équation 4.2) avec une unique valeur du paramètre  $\xi = 22,3 \mu\text{m}$ .

En résumé :

- Un modèle d'écoulement non local simple permet de rendre compte de tous nos profils de vitesse.
- La non localité est quantifiée par une longueur  $\xi$ , caractéristique de la coopérativité de l'écoulement.
- Une seule et unique valeur de  $\xi$  permet de rendre compte de tous nos profils de vitesse, indépendamment du confinement (i.e. de la largeur du canal), de la rugosité des surfaces confinant l'écoulement et de la perte de charge appliquée.

Dans la suite de ce chapitre, nous étudions l'influence de trois paramètres sur la valeur de la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement  $\xi$  :

- la fraction volumique en huile  $\phi$ ,
- la polydispersité de l'émulsion,
- la taille des gouttelettes d'huile.

### 4.3 Influence de la fraction en huile sur la longueur caractéristique de l'écoulement

Dans cette partie, nous étudions différentes fractions volumiques en huile ( $0,20 < \phi < 0,85$ ) de l'émulsion A (émulsion étudiée précédemment pour  $\phi = 0,75$ ). Le diamètre moyen des gouttelettes d'huile est de  $6,5 \mu\text{m}$  avec 20% de polydispersité. L'émulsion est non adhésive (non floclée).

#### 4.3.1 Émulsions diluées : $\phi < \phi_c$

##### 4.3.1.1 Profils de vitesse et courbes de rhéologie locale

Deux fractions volumiques en huile ont été étudiées pour l'émulsion dans l'état fluide :  $\phi = 0,20$  et  $0,40$  ( $\phi_c = 0,64$  pour cette émulsion). Dans les deux cas, les profils de vitesse ont été réalisés dans un canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large,  $1 \text{ mm}$  de haut et  $14 \text{ cm}$  de long. Les images ont été enregistrées à  $10 \text{ cm}$  de l'entrée de la puce, en régime stationnaire.

Les profils de vitesse expérimentaux obtenus sont présentés sur les figures 4.6 (a) et (c). Pour les deux fractions volumiques étudiées, les émulsions coulent sous leur propre poids, elles n'ont pas de contrainte seuil. L'écoulement est homogène.

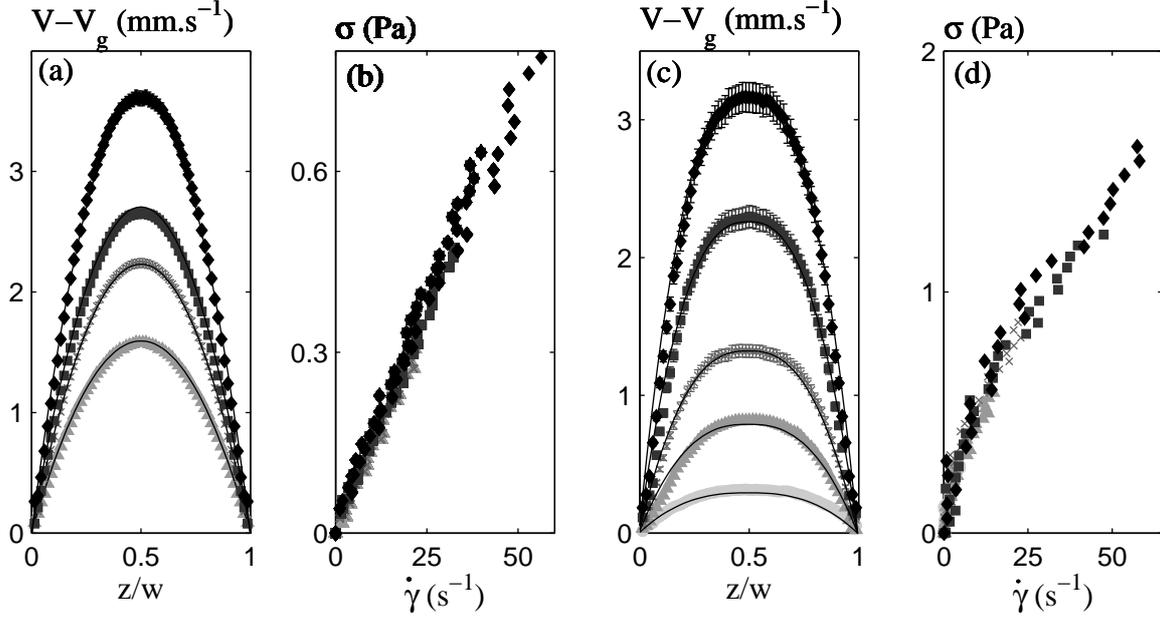


FIG. 4.6 – Profils de vitesse et courbes de rhéologie locale pour des émulsions dans l'état fluide :  $\phi < \phi_c$ . Les fractions volumiques sont de 0,20 (a) et (b), 0,40 (c) et (d). Les expériences ont été réalisées dans un canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large et 14 cm de long. Les différentes courbes correspondent à différentes pertes de charge  $\Delta P$  : (a) et (b) 4 ( $\blacktriangle$ ), 6 ( $\times$ ), 8 ( $\blacksquare$ ) et 10 mbar ( $\blacklozenge$ ), (c) et (d) 4 ( $\bullet$ ), 8 ( $\blacktriangle$ ), 12 ( $\times$ ), 17 ( $\blacksquare$ ) et 22 mbar ( $\blacklozenge$ ). Les lignes en traits pleins correspondent aux profils de vitesse prédits pour un fluide newtonien (a) ( $\sigma = 0,0156 \dot{\gamma}$  Pa) et rhéofluidifiant (c) ( $\sigma = 0,11 \dot{\gamma}^{0,65}$  Pa).

Pour un fluide newtonien (de viscosité constante), le forme du profil de vitesse est parabolique. C'est ce que l'on observe pour  $\phi = 0,20$ , figure 4.6 (a).

Par contre, pour  $\phi = 0,40$  (figure 4.6 (c)), la forme des profils de vitesse n'est plus parabolique, ce qui traduit la caractère non linéaire du fluide. Le désaccord entre un profil parabolique et les points expérimentaux est surtout vrai proche des parois, dans la zone de plus fort taux de cisaillement. L'émulsion est plus visqueuse dans les zones faiblement cisillées que dans les zones de forts taux de cisaillement, ce qui traduit un comportement rhéofluidifiant.

Les courbes de rhéologie locales déduites de ces profils de vitesse sont présentées sur les figures 4.6 (b) et (d).

- Pour  $\phi = 0,20$ , la relation entre la contrainte locale et le taux de cisaillement local est linéaire : l'émulsion a, pour cette fraction en huile, un comportement newtonien.
- Pour  $\phi = 0,4$ , la relation entre la contrainte et le taux de cisaillement n'est plus linéaire : la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Pour cette fraction en huile, l'émulsion est rhéofluidifiante.

Pour ces deux fractions volumiques en huile, les courbes de rhéologie locale obtenues

pour différentes pertes de charge  $\Delta P$  se superposent parfaitement. Le phénomène d'étalement des courbes de rhéologie locale mise en évidence pour la même émulsion pour une fraction volumique de 0,75 n'est plus observé. Au vue des courbes de rhéologie, une équation rhéologique unique devrait pouvoir rendre compte des profil de vitesse pour une fraction volumique en huile donnée et différentes pertes de charge.

#### 4.3.1.2 Ajustement des profils de vitesse

Pour un fluide dont l'équation rhéologique est du type  $\sigma = A \dot{\gamma}^n$ , les profils de vitesse théoriques pour un canal de largeur  $w$ , de longueur  $L$  et pour une perte de charge  $\Delta P$  sont calculés à partir de l'équation :

$$V(z) = V_g + \frac{1}{A^n} \frac{n}{n+1} \left[ \left( \frac{\Delta P w}{2L} \right)^{\frac{n+1}{n}} - \left( \frac{\Delta P z}{L} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right], \quad (4.4)$$

pour un fluide newtonien  $n = 1$  et pour un fluide rhéofluidifiant  $n < 1$ .  $z$  varie de  $-w/2$  à  $w/2$  et  $V_g$  est la vitesse de glissement.

Pour chacune des fractions en huile, *une seule et unique équation rhéologique* permet d'ajuster nos profils de vitesse expérimentaux pour les différentes perte de charge étudiées :

- pour  $\phi = 0,20$ , il s'agit de l'équation d'un fluide newtonien  $\sigma = 0,0156 \dot{\gamma}$  Pa,
- pour  $\phi = 0,40$ , il s'agit de l'équation d'un fluide rhéofluidifiant  $\sigma = 0,11 \dot{\gamma}^{0,65}$  Pa.

L'équation rhéologique de volume rend parfaitement compte de nos profils de vitesse expérimentaux. Aucun phénomène non local n'est observé :  $\xi = 0 \mu\text{m}$ . Lorsqu'un réarrangement se produit à un endroit dans le canal, il ne perturbe pas localement l'écoulement de l'émulsion. Les effets de coopérativité dans l'écoulement d'émulsions ne concernent donc que les émulsions concentrées.

### 4.3.2 Émulsions concentrées : $\phi > \phi_c$

Pour cette émulsion,  $\phi_c = 0,64$ . Nous avons étudié l'influence de la fraction volumique en huile  $\phi$  sur la valeur de la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement  $\xi$  pour trois fractions volumiques en huile :  $\phi = 0,70$ ,  $0,80$  et  $0,85$ .

#### 4.3.2.1 Rhéologie de volume

Pour chaque fraction volumique en huile, la rhéologie de volume à été déterminée en cellule cône-plan (cône de rayon  $R = 20$  mm et d'angle  $\alpha = 2^\circ$ ). La géométrie est sablée pour éviter le phénomène de glissement. Les courbes de rhéologie obtenues sont présentées sur la figure 4.7.

Chaque courbe d'écoulement peut être décrite par une équation d'Herschel-Bulkley ( $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^{0,5}$ ), la valeur de la contrainte seuil  $\sigma_0$  et du facteur  $A$  est différente pour

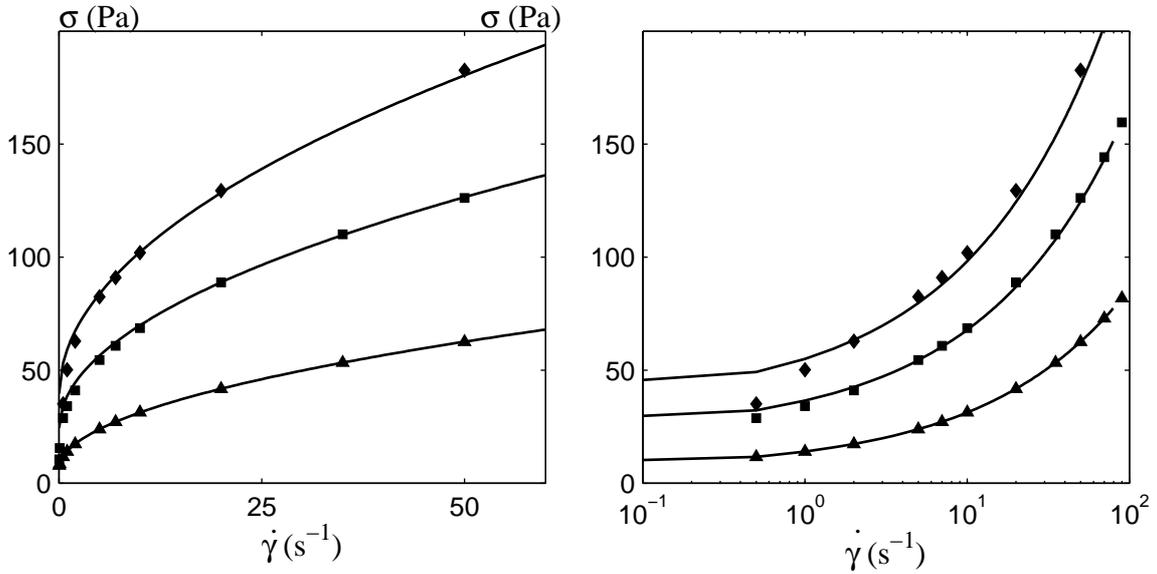


FIG. 4.7 – Courbes de rhéologie de volume obtenues en cellule cône-plan pour différentes fractions volumiques en huile :  $\phi = 0,70$  ( $\blacktriangle$ ),  $0,80$  ( $\blacksquare$ ) et  $0,85$  ( $\blacklozenge$ ). Les courbes en traits continus sont les ajustement des courbes de rhéologie par une équation d’Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^{0,5}$  avec  $\sigma_0 = 6, 24$  et  $39$  Pa et  $A = 8, 15$  et  $20$  Pa·s<sup>2</sup>, respectivement pour  $\phi = 0,70, 0,80$  et  $0,85$ .

chaque fraction volumique (cf. table 4.2). Un modèle rhéofluidifiant rend parfaitement compte de nos résultats expérimentaux.

TAB. 4.2 – Valeurs de la contrainte seuil  $\sigma_0$  et du facteur  $A$  qui permettent d’ajuster les courbes d’écoulement de la figure 4.7 avec une équation d’Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^{0,5}$  en fonction de la fraction volumique en huile  $\phi$ .

$\phi$	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>2</sup> )
0,70	6	8
0,80	24	15
0,85	39	20

La contrainte seuil de l’émulsion augmente avec sa fraction volumique en huile : plus elle est concentrée, plus la contrainte à appliquer pour la mettre en écoulement est importante.

#### 4.3.2.2 Profils de vitesse et courbes de rhéologie locale

Tous les profils de vitesse ont été obtenus dans le canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large,  $1$  mm de haut et  $14$  cm de long, en régime stationnaire. Pour chaque fraction volumique en huile, la

gamme de contraintes à la paroi  $\sigma_p$  étudiée (correspondant aux différentes pertes de charge appliquées) est supérieure à la contrainte seuil macroscopique  $\sigma_0$  de l'émulsion.

Les profils de vitesse expérimentaux pour les trois fractions volumiques en huile sont présentés sur la figure 4.8 : (a)  $\phi = 0,70$ , (b)  $\phi = 0,80$  et (c)  $\phi = 0,85$ .

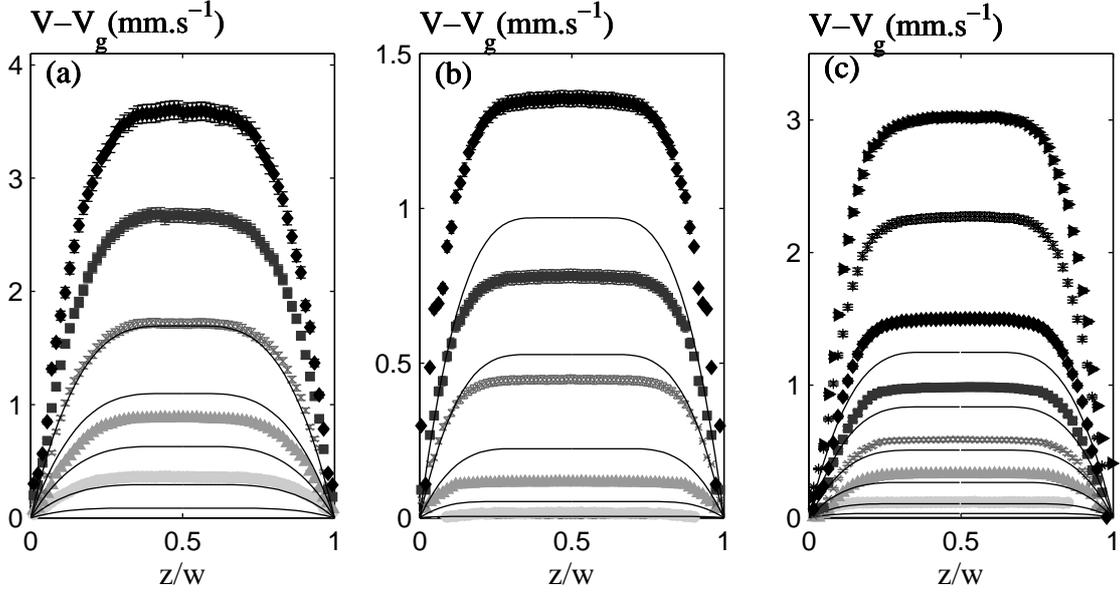


FIG. 4.8 – Profils de vitesse expérimentaux obtenus dans un canyon de  $w = 250 \mu\text{m}$  de large en fonction de la position réduite dans le canal  $z/w$  pour différentes pertes de charge pour les trois fractions volumiques en huile étudiées : (a)  $\phi = 0,70$  et  $\Delta P = 200$  ( $\bullet$ ),  $300$  ( $\blacktriangle$ ),  $400$  ( $\times$ ),  $500$  ( $\blacksquare$ ) et  $600$  mbar ( $\blacklozenge$ ), (b)  $\phi = 0,80$  et  $\Delta P = 350$  ( $\bullet$ ),  $500$  ( $\blacktriangle$ ),  $700$  ( $\times$ ),  $900$  ( $\blacksquare$ ) et  $1100$  mbar ( $\blacklozenge$ ) et (c)  $\phi = 0,85$  et  $\Delta P = 600$  ( $\bullet$ ),  $800$  ( $\blacktriangle$ ),  $1000$  ( $\times$ ),  $1250$  ( $\blacksquare$ ),  $1500$  ( $\blacklozenge$ ),  $1750$  ( $*$ ) et  $2000$  mbar ( $\blacktriangleright$ ). Les courbes en traits continus sont les profils de vitesse théoriques calculés à partir des équations rhéologiques de volume obtenues avec le rhéomètre cône-plan.

L'écoulement est homogène, il n'y a pas de bandes de cisaillement. Le passage entre l'état « pâteux » (pour  $\sigma < \sigma_0$ ) et l'état « fluide » (pour  $\sigma > \sigma_0$ ) est continu :

- l'état « pâteux » correspond à la zone de faible taux de cisaillement, c'est à dire la partie plate des profils de vitesse, où la contrainte est inférieure à la contrainte seuil de l'émulsion,
- l'état « fluide » correspond à la partie cisailée des profils de vitesse, proche des parois.

Tous ces profils correspondent à un écoulement « bouchon ». Lorsque la fraction volumique en huile augmente, la forme des profils de vitesse est moins arrondie, ce qui traduit l'augmentation de la contrainte seuil  $\sigma_0$  de l'émulsion avec  $\phi$ .

Les courbes en traits continus correspondent aux profils de vitesse théoriques calculés à partir de l'équation de rhéologie de volume, pour chacune des fractions volumiques. Les

courbes théoriques ne se superposent pas aux points expérimentaux : il y a un facteur 2 entre les deux et la forme des profils n'est pas la même dans les deux cas.

Les valeurs paramètres  $\sigma_0$  et  $A$  qui permettent d'ajuster les profils de vitesse expérimentaux avec une équation d'Herschel-Bulkley sont récapitulées dans la table 4.3.  $n = 0,5$  pour tous les profils.

TAB. 4.3 – Valeurs de  $\sigma_0$  et  $A$  qui permettent d'ajuster les profils de vitesse des figures 4.8 (a), (b) et (c) avec une équation d'Herschel-Bulkley, en fonction de la fraction volumique en huile  $\phi$  et de la perte de charge appliquée  $\Delta P$ .

$\phi = 0,70$			$\phi = 0,80$			$\phi = 0,85$		
$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>2</sup> )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>2</sup> )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>2</sup> )
200	6	4,00	500	33	5,5	600	35	7
300	6	4,63	700	33	7,5	800	35	8,5
400	6	4,85	900	33	9,75	1000	35	9,65
500	6	5,15	1100	33	10,65	1250	35	11,9
600	6	5,50				1500	35	12,5
						1750	35	12,85
						2000	35	13,5

Comme pour la première fraction volumique étudiée ( $\phi = 0,75$ ), la valeur de la contrainte seuil est la même pour une fraction volumique donnée mais le facteur  $A$  dépend de la perte de charge appliquée. La dispersion de ce paramètre est d'autant plus marquée que  $\phi$  augmente. Nous ne pouvons donc pas trouver une et une unique équation d'Herschel-Bulkley pour décrire l'écoulement de l'émulsion dans un dispositif microfluidique.

Les courbes de rhéologie locale déduites des profils sont présentées sur la figure 4.9 (a)  $\phi = 0,70$ , (b)  $\phi = 0,80$  et (c)  $\phi = 0,85$ .

Les points expérimentaux ne se superposent pas à la courbe de rhéologie de volume. La courbe du rhéomètre est toujours « au dessus » des points expérimentaux. Pour une fraction volumique donnée mais différentes pertes de charge, les courbes de rhéologie s'étagent. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'émulsion est concentrée, phénomène que nous avons mis en évidence avec l'évolution du facteur  $A$  pour les différentes fractions volumiques en huile.

Pour une fraction volumique en huile donnée, une équation rhéologique d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^{0,5}$  unique ne permet pas rendre compte des profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes pertes de charge.

La non superposition des courbes de rhéologie locale laisse penser que pour les fractions volumiques en huile étudiées, des phénomènes non locaux se produisent pendant l'écoulement de l'émulsion.

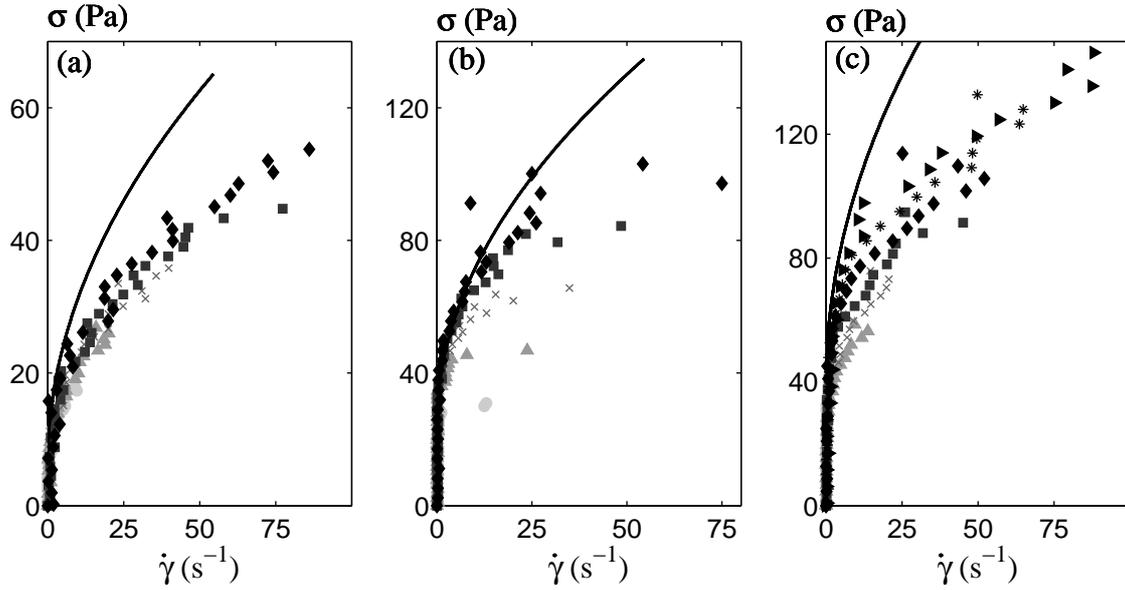


FIG. 4.9 – Courbes de rhéologie locale déduites des profils de vitesse de la figure 4.8 pour les différentes fraction volumiques en huile : (a)  $\phi = 0,70$ , (b)  $\phi = 0,80$  et (c)  $\phi = 0,85$ , pour un canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large. Les symboles sont les même que sur la figure 4.8. Les courbes en traits continus correspondent à la rhéologie de volume mesurée dans un rhéomètre cône-plan.

### 4.3.2.3 Ajustement des profils de vitesse avec le modèle de diffusion

#### Détermination des conditions aux limites

Pour intégrer l'équation de diffusion sur la fluidité ( $f(z) = f_{volume} + \xi^2 \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2}$ ) qui constitue notre modèle non local, il faut calculer la fluidité à la paroi pour chaque profil de vitesse, qui constitue une de nos conditions aux limites.

Pour chaque profil de vitesse, la contrainte à la paroi  $\sigma_p$  est calculée grâce à la perte de charge appliquée, la largeur et longueur du canal. Le cisaillement à la paroi  $\dot{\gamma}_p$  est la dérivée locale des derniers points du profil de vitesse. La fluidité à la paroi  $f_p$  est définie par  $f_p = \dot{\gamma}_p / \sigma_p$ .

Les valeurs de la fluidité à la paroi calculées pour les trois fractions volumiques en huile et les différentes pertes de charge appliquées sont résumées dans la table 4.4 et représentées sur la figure 4.10.

Nous observons quatre familles de points distinctes, correspondant chacune à une fraction volumique en huile. Pour chaque fraction volumique, la fluidité à la paroi  $f_p$  croît linéairement avec la contrainte à la paroi  $\sigma_p$ . Pour une contrainte à la paroi donnée,  $f_p$  diminue lorsque  $\phi$  augmente. La fluidité étant l'inverse de la viscosité, la viscosité à la paroi augmente lorsque  $\phi$  augmente, ce qui est un comportement intuitif.

TAB. 4.4 – Évolution de la contrainte à la paroi  $\sigma_p$  et de la fluidité à la paroi  $f_p$  en fonction de la perte de charge appliquée  $\Delta P$  pour trois fractions volumiques en huile étudiées :  $\phi = 0,70, 0,80$  et  $0,85$ .

$\phi = 0,70$			$\phi = 0,80$			$\phi = 0,85$		
$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ (Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ (Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ (Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
200	19,2	0,72	500	94,2	0,13	600	50,3	0,08
300	29,9	1,08	700	132,5	0,27	800	67,1	0,18
400	38,5	1,3	900	170,3	0,33	1000	83,9	0,27
500	48,4	1,44	1100	208,1	0,45	1250	104,9	0,31
600	57,8	1,53				1500	125,6	0,40
						1750	146,8	0,51
						2000	167,8	0,60

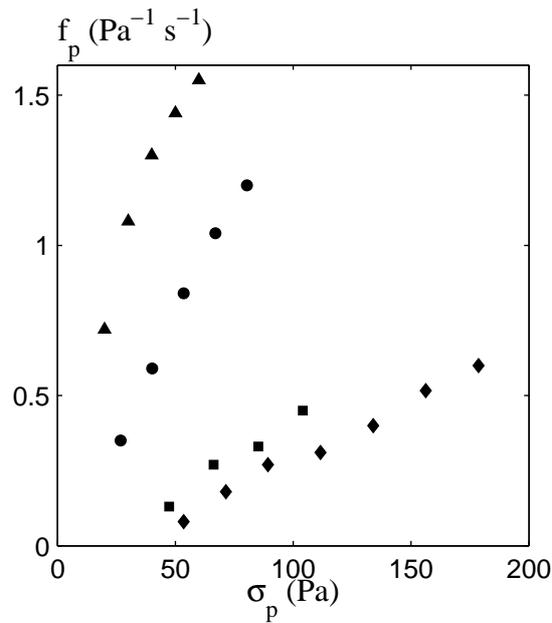


FIG. 4.10 – Évolution de la fluidité à la paroi  $f_p$  en fonction à la paroi  $\sigma_p$  pour toutes les fractions volumiques en huile étudiées :  $\phi = 0,70$  ( $\blacktriangle$ ),  $\phi = 0,75$  ( $\bullet$ ),  $\phi = 0,80$  ( $\blacksquare$ ) et  $\phi = 0,85$  ( $\blacklozenge$ ).

## Ajustement des profils de vitesse

Nous avons déterminé la rhéologie de volume ainsi que les conditions aux limites, le seul paramètre ajustable pour résoudre l'équation de diffusion qui constitue notre modèle non local est  $\xi$ , la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement.

Pour une fraction volumique en huile donnée, une seule et unique valeur de  $\xi$  permet de rendre compte de nos profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes pertes de charge, comme le montre la figure 4.11.

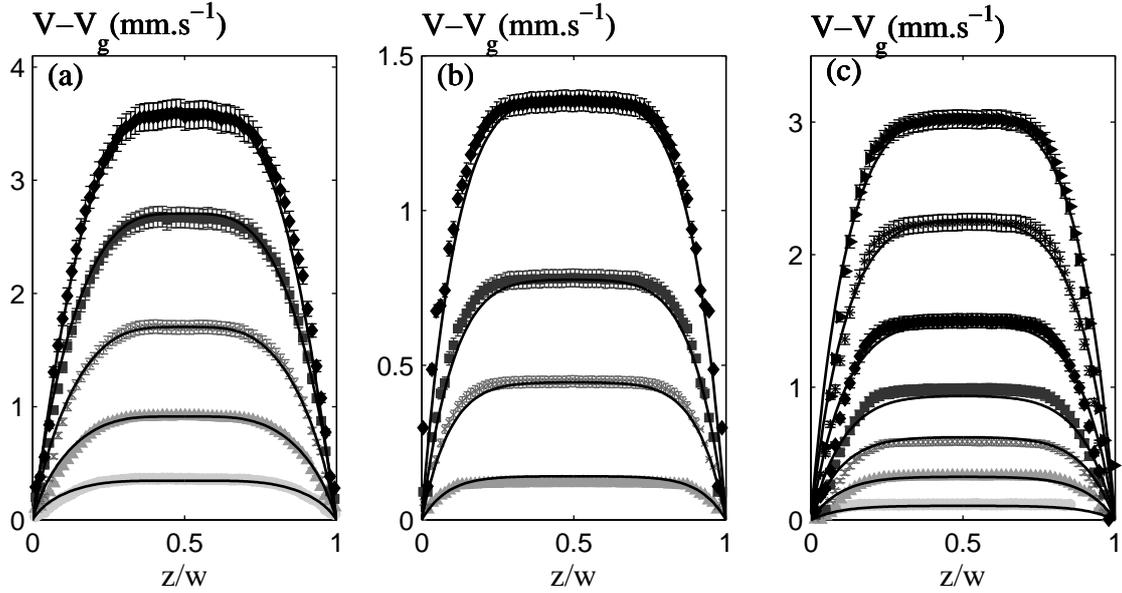


FIG. 4.11 – Ajustement des profils de vitesse avec le modèle non local pour les différentes fractions volumiques en huile  $\phi$ . À  $\phi$  fixé, une seule valeur de  $\xi$  permet de rendre compte de nos profils de vitesse expérimentaux, pour toutes les pertes de charge étudiées : (a)  $\phi = 0,70$  et  $\xi = 10 \mu\text{m}$ , (b)  $0,80$  et  $\xi = 26 \mu\text{m}$  et (c)  $0,85$  et  $\xi = 31,6 \mu\text{m}$ .

### 4.3.3 Évolution de $\xi$ avec la fraction volumique en huile

L'étude de plusieurs fractions volumiques  $\phi$  en huile pour cette émulsion nous a permis de mettre en évidence l'évolution de  $\xi$  avec  $\phi$  :

- si  $\phi < \phi_c$ , il n'y a pas d'effets non locaux et  $\xi = 0$ ,
- si  $\phi > \phi_c$ ,  $\xi$  augmente avec  $\phi$ .

Nous avons mis en évidence une longueur caractéristique de l'écoulement seulement pour  $\phi > \phi_c$ , ce qui établit un lien nouveau entre les effets non locaux et l'état « pâteux ».

Pour la gamme de fractions volumiques étudiées,  $\xi$  varie entre 0 et 30 microns, ce qui, comparé au diamètre moyen des gouttelettes d'huile ( $6,5 \mu\text{m}$ ), nous donne une région pouvant atteindre quelques centaines de particules qui se réarrangent coopérativement. Ces

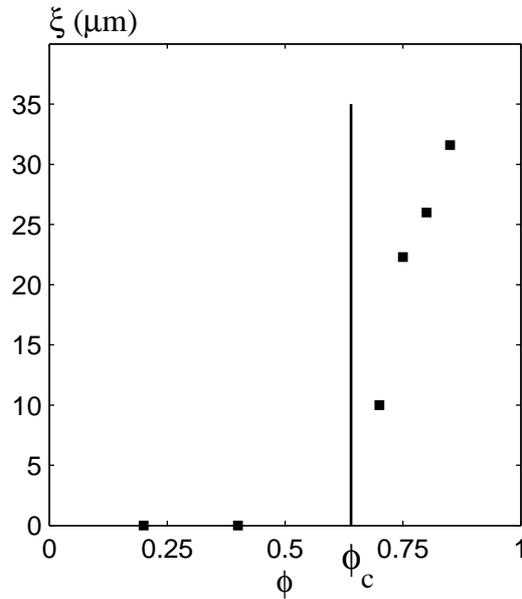


FIG. 4.12 – Longueur caractéristique de l’écoulement  $\xi$  en fonction de la fraction volumique en huile  $\phi$ . Pour cette émulsion,  $\phi_c = 0,64$ .

valeurs sont proches de celles estimées pour les hétérogénéités dynamiques dans les matériaux vitreux mous [8, 68] ou les matériaux granulaires [21, 38].

On s’attend à ce que les effets non locaux observés pour  $\phi > \phi_c$  perturbent l’écoulement si  $\xi$  est du même ordre de grandeur que la largeur du canal  $w$ , ie.  $\xi/w = \theta(1)$ . Selon l’équation de diffusion sur la fluidité, les effets du confinement résultent du gradient de fluidité, qui peut être dû soit aux conditions aux limites ( $f_P$ ), soit au gradient de contrainte qui existe à une échelle comparable à  $\xi$ , ie.  $\nabla\sigma/\sigma \sim \xi^{-1}$  :

- en microfluidique, l’ordre de grandeur des conditions aux limites et du gradient de contrainte sont donnés par le rapport  $\xi/w$ , qui peut atteindre 0,5 (pour  $\phi = 0,75$  dans le capillaire de  $56 \mu\text{m}$  de large),
- en cellule de Couette, les conditions aux limites et les gradients de contrainte sont beaucoup plus faibles (ils sont estimés par  $\xi/w \sim 10^{-3} \ll 1$  et  $\xi \frac{\nabla\sigma}{\sigma} \sim 2\xi/R_i \sim 10^{-3} \ll 1$ ).

Ce qui justifie à posteriori l’absence d’effets non locaux mesurables en cellule de Couette.

En résumé :

- Un modèle d'écoulement non local simple permet de rendre compte des profils de vitesse obtenus pour différentes fractions volumiques en huile, différentes pertes de charge, différents confinements et deux états de surface différents.
- Si  $\phi < \phi_c$ ,  $\xi = 0 \mu\text{m}$ , l'équation rhéologique de volume permet de rendre compte des profils de vitesse obtenus pour toutes les pertes de charge.
- Si  $\phi > \phi_c$ , des effets non locaux sont mis en évidence. La longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement augmente avec la fraction volumique en huile.

Notre modèle non local permet de rendre compte de tous profils de vitesse de l'émulsion A. Nous avons étudié l'influence de deux autres paramètres : la polydispersité de l'émulsion et le diamètre moyen de gouttelettes d'huile sur la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement. Pour se faire, nous avons préparé deux nouvelles émulsions.

## 4.4 Influence de la polydispersité sur la longueur caractéristique

### 4.4.1 Préparation et caractérisation de l'émulsion

#### Préparation de l'émulsion B

Le diamètre moyen des gouttelettes d'huile de cette émulsion est la même que l'émulsion A mais la polydispersité est différente (36% au lieu des 20% précédents). Le protocole expérimental est identique à celui de l'émulsion A : l'émulsion est préparée en phase épaisse, en cisillant à la main, dans un mortier la phase aqueuse viscoélastique et l'huile.

Le Brij est un bon émulsifiant mais pas un bon stabilisant, 1% de Bromure de TétracyclTriméthylAmmonium (TTAB) est alors ajouté dans la phase continue pour stabiliser l'émulsion et ainsi éviter la coalescence ou le vieillissement.

Une partie de l'émulsion est conservée en l'état et une autre partie est diluée avec le mélange eau/glycérol + 1% de TTAB pour obtenir  $\phi = 0,85$  (pour des raisons de stabilité) et constituera notre émulsion mère. Dans ce cas, l'émulsion est non floculée, la concentration en Brij est de 2% et celle en TTAB de 1%. Avant chaque expérience, on dilue l'émulsion mère avec le mélange eau/glycérol + 1% de TTAB pour faire nos expériences avec une émulsion « fraîche ».

## Caractérisation de l'émulsion B

La distribution de taille des gouttelettes d'huile en volume de l'émulsion B est déterminée à l'aide du granulomètre Malvern MasterSizer 2000.

Bien que le protocole de fabrication soit le même que pour l'émulsion A (diamètre moyen des gouttelettes d'huile  $6,5 \mu\text{m}$  avec 20% de polydispersité), les caractéristiques de cette nouvelle émulsion ne sont pas les mêmes, comme le montre la figure 4.13.

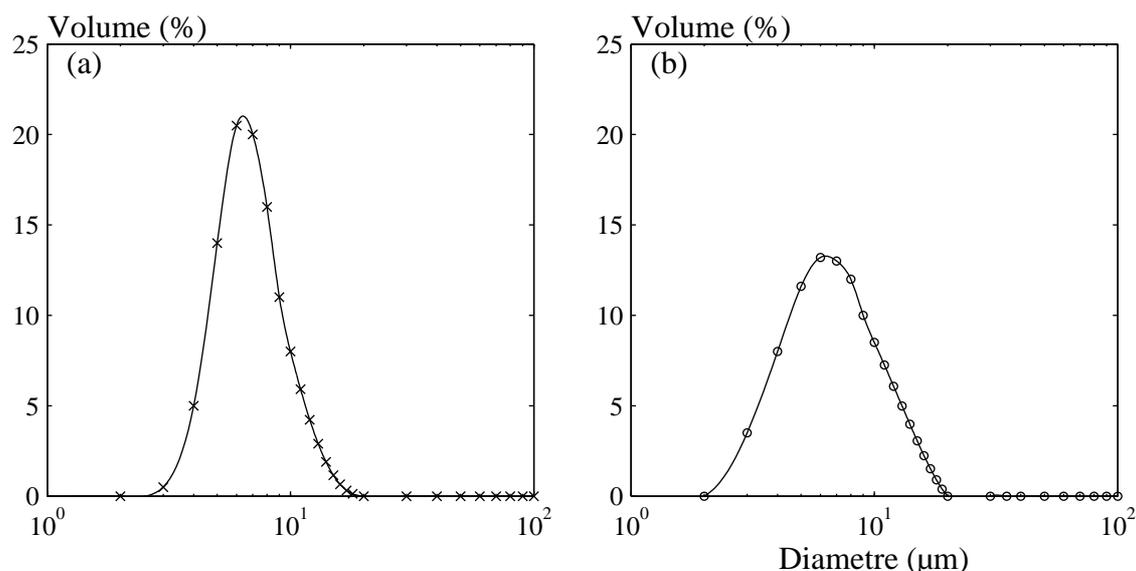


FIG. 4.13 – Distributions du diamètre des gouttelettes d'huile des deux différents émulsions (a) émulsion A et (b) émulsion B mesurées par diffusion de la lumière. Le diamètre moyen des gouttelettes d'huile est de  $6,49 \mu\text{m}$  (a) et  $6,40 \mu\text{m}$  (b) avec respectivement 20% et 36% de polydispersité.

Le diamètre moyen des gouttelettes d'huile est le même pour les deux émulsions, seule la polydispersité est différente : 36% pour la nouvelle émulsion contre 20% pour l'ancienne.

L'émulsion étant obtenue en cisillant grossièrement les deux phases dans un mortier, nous n'avons qu'un faible contrôle sur la distribution de taille et la polydispersité de l'émulsion, qui sont mesurées à posteriori.

### 4.4.2 Études préliminaires

#### 4.4.2.1 Rhéologie linéaire

Les expériences de rhéologie linéaire sont réalisées en géométrie cône-plan (cône de rayon  $R = 20 \text{ mm}$  et d'angle  $\alpha = 2^\circ$ ). Les surfaces de la cellule sont sablées afin d'éviter tout glissement aux parois.

Les modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  sont représentés en fonction de la contrainte appliquée sur la figure 4.14 (a). Le module élastique  $G'$  est indépendant de la fréquence jusqu'à une contrainte de  $\sigma = 10$  Pa, tandis que le module visqueux augmente avec la contrainte dès  $\sigma = 0,9$  Pa.

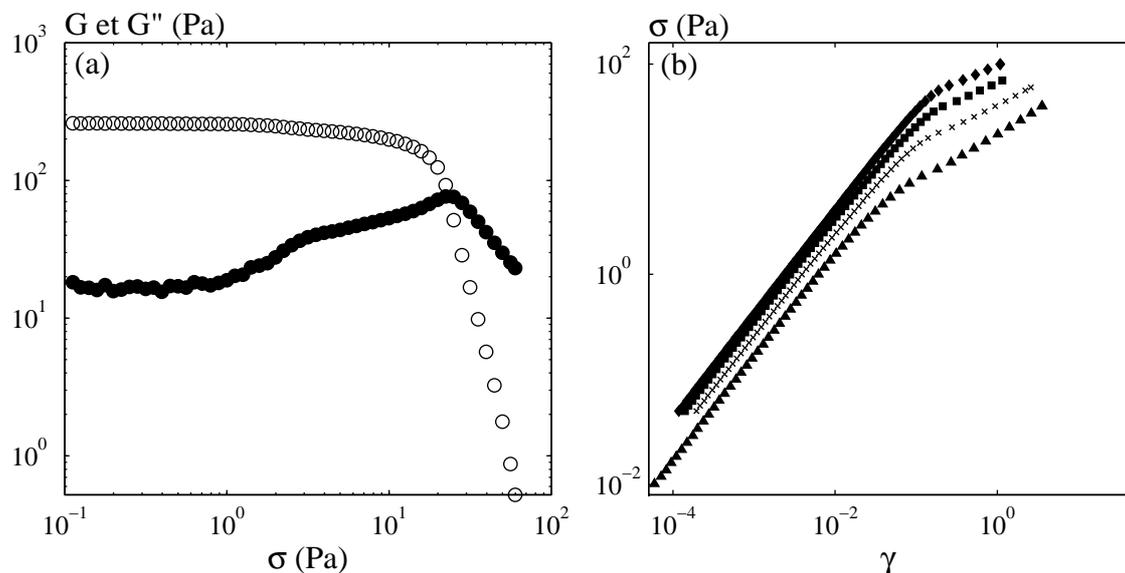


FIG. 4.14 – Rhéologie linéaire en balayage de contrainte enregistrée pour l'émulsion B concentrée. La fréquence appliquée est de 1 Hz. (a) Modules de recouvrement  $G'$  ( $\circ$ ) et  $G''$  ( $\bullet$ ) pour  $\phi = 0,75$ . (b) Déformation en fonction de la contrainte pour  $\phi = 0,70$  ( $\blacktriangle$ ),  $\phi = 0,75$  ( $\times$ ),  $\phi = 0,80$  ( $\blacksquare$ ) et  $\phi = 0,85$  ( $\blacklozenge$ ).

On distingue 3 zones sur la figure 4.14 (a) :

- pour  $\sigma < 0,9$  Pa, la valeur du module élastique  $G' \simeq 250$  Pa est plus de 10 fois supérieure au module visqueux  $G'' \simeq 20$  Pa : l'émulsion se comporte comme un solide ;
- pour  $0,9 < \sigma < 20$ , le module de perte  $G''$  augmente progressivement, ce qui peut être la signature de réorganisations irréversibles entre gouttelettes, en nombre toutefois insuffisant pour amorcer un écoulement macroscopique [34] ;
- le module de perte  $G''$  atteint une valeur maximale de 75 Pa avant de chuter pour une contrainte de l'ordre de 15 Pa, indiquant ainsi la mise en écoulement de l'émulsion.

La rhéologie linéaire nous permet aussi d'estimer la contrainte seuil d'une émulsion, pour une fraction volumique en phase dispersée donnée. Elle correspond à la rupture de pente de la courbe contrainte en fonction de la déformation (figure 4.14 (b)). Pour chacune des fractions volumiques en huile, les coordonnées de la rupture de pente sont récapitulées dans la table 4.5.

Ce type de mesure permet d'avoir une idée relativement précise de la contrainte seuil

TAB. 4.5 – Évolution de  $G'$ , de la contrainte seuil  $\sigma_0$  et de la déformation  $\epsilon$  en fonction de la fraction volumique en huile  $\phi$  pour l'émulsion B.

$\phi$	$G'$ (Pa)	$\sigma_0$ (Pa)	$\epsilon$ (%)
0,70	170	4	2,3
0,75	260	14	5,3
0,80	370	27	7,3
0,85	430	45	10,4

$\sigma_0$  pour une fraction volumique en huile donnée mais ne permet pas d'avoir l'équation rhéologique associée. Il est nécessaire de faire des expériences en rhéologie non linéaire pour avoir accès à ces données.

#### 4.4.2.2 Rhéologie non linéaire

Les expériences ont été effectuées dans une cellule cône-plan sablée, à cisaillement imposé. Les courbes de rhéologie de volume obtenues sont présentées sur la figure 4.15.

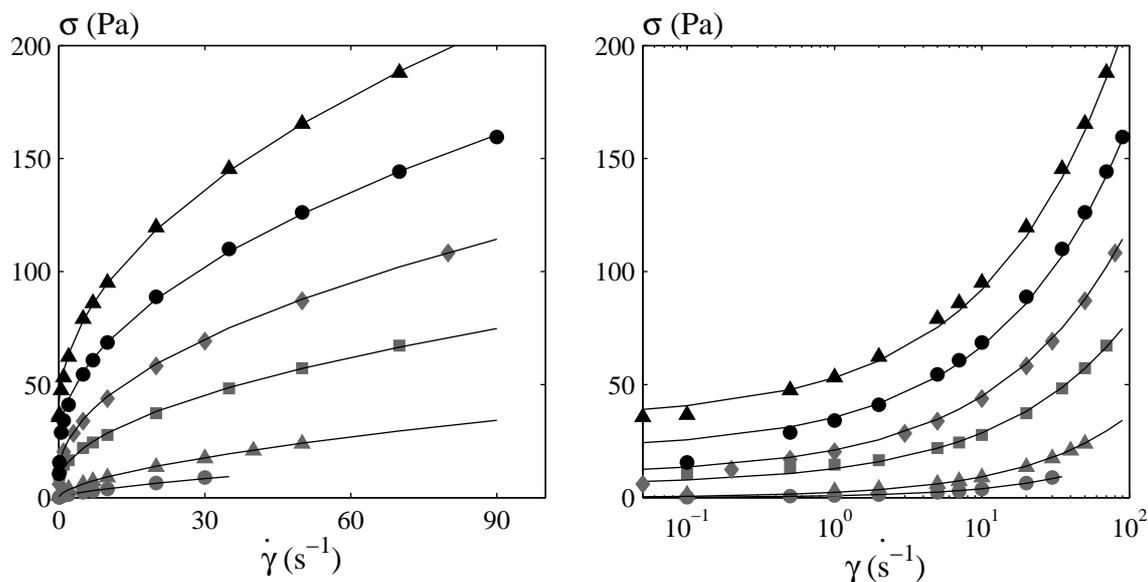


FIG. 4.15 – Rhéologie de volume pour différentes fractions volumiques en huile :  $\phi = 0,60$  ( $\bullet$ ),  $0,65$  ( $\blacktriangle$ ),  $0,70$  ( $\blacksquare$ ),  $0,75$  ( $\blacklozenge$ ),  $0,80$  ( $\bullet$ ) et  $0,85$  ( $\blacktriangle$ ). Les courbes en traits continus correspondent à l'ajustement des courbes avec une équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^n$ . Les paramètres  $\sigma_0$ ,  $A$  et  $n$  utilisés sont récapitulés dans la table 4.6.

Ces courbes de rhéologie de volume peuvent être ajustées avec une équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^n$ . Les valeurs des paramètres  $\sigma_0$ ,  $A$  et  $n$  pour chaque fraction

volumique en huile sont récapitulées dans la table 4.6.

TAB. 4.6 – Valeurs des paramètres  $\sigma_0$ ,  $A$  et  $n$  de l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^n$  qui ont servi à ajuster les courbes de rhéologie de volume de la figure 4.15, pour les différentes fractions volumiques en huile  $\phi$ .

$\phi$	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>1/n</sup> )	$n$
0,60	0	0,8	0,69
0,65	0	2,3	0,6
0,70	5,5	7,3	0,5
0,75	10	11	0,5
0,80	23	14,5	0,5
0,85	38	18	0,5

Le comportement rhéologique de cette émulsion dépend de sa fraction volumique en phase dispersée  $\phi$  :

- pour  $\phi < \phi_c$ , l'émulsion n'a pas de seuil. Son comportement rhéologique de volume est décrit par une équation rhéofluidifiante  $\sigma = A \dot{\gamma}^n$ ,
- pour  $\phi > \phi_c$ , l'émulsion a un seuil  $\sigma_0$  qui augmente avec la fraction volumique en huile  $\phi$ . Les courbes de rhéologie sont parfaitement décrites par une équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^{0,5}$ .

$\phi_c$  est la fraction volumique en huile au delà de laquelle l'émulsion a une contrainte seuil  $\sigma_0$  non nulle. Pour cette émulsion  $\phi_c = 0,68$ .

### 4.4.3 Étude en microfluidique

Nous avons mis en évidence pour l'émulsion A que pour  $\phi < \phi_c$ , l'écoulement était parfaitement décrit par l'équation rhéologique de volume. Nous nous sommes donc concentrées sur l'étude des profils de vitesse pour cette nouvelle émulsion dans le domaine concentré  $\phi > 0,68$ .

Pour chaque fraction volumique en huile, nous avons réalisé des profils de vitesse, en régime stationnaire, pour différents confinements et états de surface pour généraliser les résultats obtenus pour l'émulsion A : la longueur caractéristique de l'écoulement  $\xi$  est indépendante de la rugosité des surfaces confinant l'écoulement, du confinement et de la perte de charge, elle augmente avec  $\phi$ .

#### 4.4.3.1 $\phi = 0,75$

Pour cette fraction volumique en huile, les profils de vitesse ont été réalisés, en régime stationnaire, dans 4 puces différentes dont les caractéristiques sont récapitulées dans la table 4.7 :

TAB. 4.7 – Caractéristiques des puces microfluidiques utilisées pour l’émulsion B,  $\phi = 0,75$ .  $w$  est la largeur du canal et  $L$  sa longueur.

État de surface	$w$ ( $\mu\text{m}$ )	$L$ (cm)	figure
rugueux	250	6,5	a
rugueux	125	6,5	b
rugueux	85	6,5	c
lisse	110	10	d

Les profils de vitesse obtenus dans les différentes puces sont présentés sur les figures 4.16 (a), (b), (c) et (d).

Pour cette fraction volumique en huile, l’écoulement de l’émulsion est homogène dans tous les dispositifs expérimentaux. Les profils de vitesse ne présentent pas de bandes de cisaillement.

Pour chaque profil expérimental, la vitesse de glissement est déterminée par l’intersection de la droite passant par les 4 derniers points du profil et la position du mur. Les vitesses de glissement ont été soustraites des profils expérimentaux pour pouvoir comparer l’amplitude réelle des profils. L’influence de la nature des surfaces confinant l’écoulement, la largeur du canal et la perte de charge appliquée sur la valeur de la vitesse de glissement sera étudiée dans la suite de ce paragraphe.

### Influence du confinement

Pour un état de surface donné (rugueux) lorsque l’on confine l’émulsion (ie. lorsque la largeur du canal  $w$  diminue), les profils de vitesse deviennent plus ronds, tout en restant « bouchon » (cf. figures 4.16 (a), (b) et (c)). Toutefois, nous ne pouvons pas conclure que lorsque l’émulsion est confinée, elle devient plus fluide parce que pour une gamme de contrainte à la paroi identique (cf. table 4.9), l’amplitude des profils de vitesse est beaucoup plus faible pour des canaux plus fins. Nous avons fait la même observation pour l’émulsion A.

### Influence de la rugosité des parois confinant l’écoulement

Si l’on compare les figures 4.16 (b) et (d), la largeur des canaux est identique mais la rugosité des surfaces confinant l’écoulement est différente : rugueux (b) et lisse (d). À contrainte à la paroi  $\sigma_p$  égale, l’amplitude des profils de vitesse est beaucoup plus importante pour des surfaces rugueuses (il y a un facteur 2). Des surfaces rugueuses fluidifient donc l’émulsion.

Pour une perte de charge donnée, donc pour une gamme de contrainte comprise entre 0 et  $\sigma_p$ , l’amplitude des profils n’étant pas la même, la gamme de cisaillement accessible sera donc différente. Une équation rhéologique unique ne pourra pas rendre compte de nos

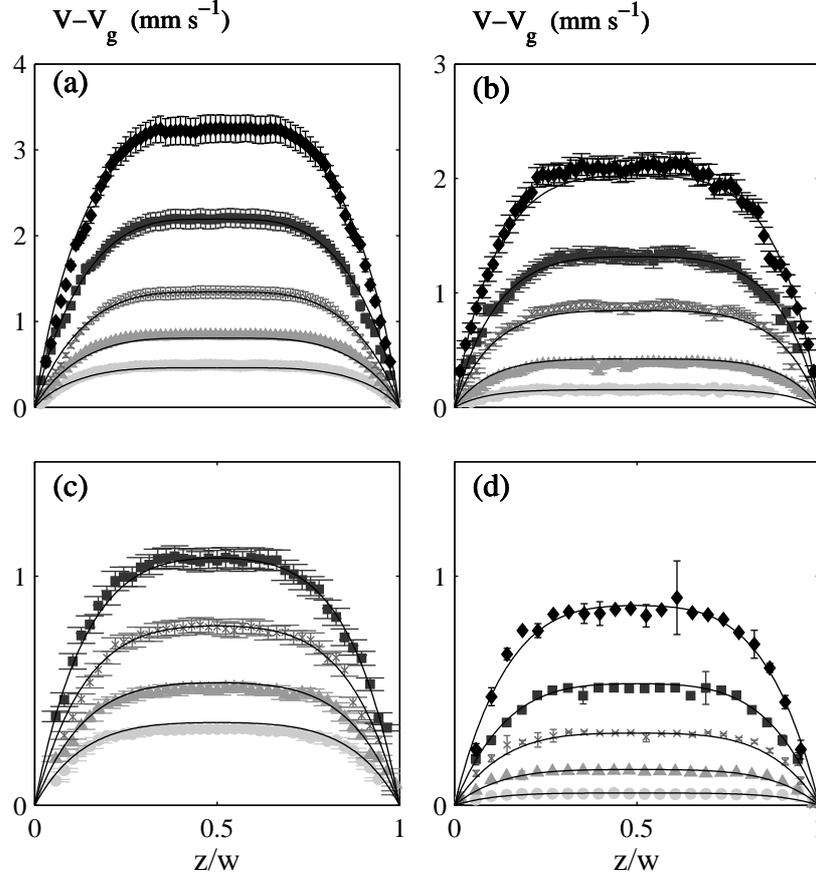


FIG. 4.16 – Profils de vitesse expérimentaux obtenus pour  $\phi = 0,75$  dans différentes puces : (a) canyon,  $w = 250 \mu\text{m}$ , (b) canyon,  $w = 125 \mu\text{m}$ , (c) canyon,  $w = 85 \mu\text{m}$  et (d) capillaire,  $w = 110 \mu\text{m}$ , pour différentes pertes de charge : (a)  $\Delta P = 220$  ( $\bullet$ ),  $275$  ( $\blacktriangle$ ),  $340$  ( $\times$ ),  $420$  ( $\blacksquare$ ) et  $500$  mbar ( $\blacklozenge$ ), (b)  $\Delta P = 300$  ( $\circ$ ),  $450$  ( $\blacktriangle$ ),  $600$  ( $\times$ ),  $750$  ( $\blacksquare$ ) et  $900$  mbar ( $\blacklozenge$ ), (c)  $\Delta P = 500$  ( $\circ$ ),  $660$  ( $\blacktriangle$ ),  $870$  ( $\times$ ) et  $1040$  mbar ( $\blacksquare$ ) et (d)  $\Delta P = 530$  ( $\circ$ ),  $800$  ( $\blacktriangle$ ),  $1070$  ( $\times$ ),  $1340$  ( $\blacksquare$ ) et  $1670$  mbar ( $\blacklozenge$ ). Les courbes en traits continus correspondent à l’ajustement des profils avec l’équation de diffusion sur la fluidité. Une seule et unique valeur de  $\xi = 12,25 \mu\text{m}$  permet de rendre compte de tous nos résultats.

profils de vitesse expérimentaux obtenus pour un confinement identique mais différentes rugosité de surfaces.

### Ajustement des profils de vitesse avec une équation d’Herschel-Bulkley

Pour ajuster ces quatre profils de vitesse avec une équation d’Herschel-Bulkley, l’exposant  $n$  est constant mais la contrainte seuil  $\sigma_0$  varie avec le confinement et la rugosité des parois confinant l’écoulement. Le facteur  $A$  dépend à la fois du confinement, de la rugosité des parois et de la perte de charge appliquée, comme le montre la table 4.8.

La contrainte seuil  $\sigma_0$  diminue lorsque la largeur du canal  $w$  diminue. Les paramètres qui se rapprochent le plus de l'équation de rhéologie de volume ( $\sigma = 9 + 10 \dot{\gamma}^{0,5}$ ) sont obtenus pour les capillaires, ie. des surfaces lisses confinant l'écoulement. Nous avons déjà observé ces phénomènes pour l'émulsion A.

TAB. 4.8 – Valeurs de  $\sigma_0$  (Pa) et  $A$  (Pa.s<sup>2</sup>) qui permettent d'ajuster les profils de vitesse des figures 4.16 (a), (b), (c) et (d) avec une équation d'Herschel-Bulkley, en fonction de la puce utilisée et de la perte de charge appliquée  $\Delta P$  (mbar), pour  $\phi = 0,75$ . **Il n'existe pas une seule et unique équation rhéologique qui rende compte de nos données expérimentales.**

canyon de 250 $\mu\text{m}$			canyon de 125 $\mu\text{m}$			canyon de 85 $\mu\text{m}$			capillaire de 110 $\mu\text{m}$		
$\Delta P$	$\sigma_0$	$A$	$\Delta P$	$\sigma_0$	$A$	$\Delta P$	$\sigma_0$	$A$	$\Delta P$	$\sigma_0$	$A$
220	12	9,3	300	10	7,8	870	10	6,2	530	9	10,5
275	12	9,75	450	10	8,1	1040	10	7	800	9	10
340	12	10,3	600	10	8,25	1240	10	6,5	1070	9	10,5
420	12	10,3	750	10	8,4	1440	10	6,9	1340	9	10
500	12	10,8	900	10	8,7				1670	9	10,7

### Calcul de la fluidité à la paroi

La fluidité à la paroi  $f_p$  est l'une des conditions aux limites pour intégrer l'équation de diffusion qui constitue notre modèle non local.  $f_p$  est le ratio entre le cisaillement à la paroi  $\dot{\gamma}_p$  et la contrainte à la paroi  $\sigma_p$ . Ces valeurs sont récapitulées dans la table 4.9.

TAB. 4.9 – Contraintes  $\sigma_p$  (Pa) et fluidités à la paroi (Pa<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) en fonction de la perte de charge appliquée  $\Delta P$  (mbar) pour les différentes puces, pour  $\phi = 0,75$ .

canyon de 250 $\mu\text{m}$			canyon de 125 $\mu\text{m}$			canyon de 85 $\mu\text{m}$			capillaire de 110 $\mu\text{m}$		
$\Delta P$	$\sigma_p$	$f_p$	$\Delta P$	$\sigma_p$	$f_p$	$\Delta P$	$\sigma_p$	$f_p$	$\Delta P$	$\sigma_p$	$f_p$
220	50,1	0,52	300	32,3	0,33	870	57,5	0,57	530	29,1	0,15
275	62,6	0,62	450	48,4	0,56	1040	68,8	0,69	800	44	0,26
340	77,4	0,73	600	64,6	0,81	1240	82	0,84	1070	82,3	0,37
420	95,6	0,87	750	80,7	0,96	1440	95,2	0,98	1340	73,7	0,49
500	113,8	1,01	900	96,9	1,22				1670	91,8	0,62

La fluidité à la paroi semble dépendre plus de la nature des parois confinant l'écoulement que du confinement lui-même, comme le montre la figure 4.17 (a). Les fluidités à la parois pour les trois surfaces rugueuses se regroupent autour d'une courbe maîtresse, tandis que la fluidité à la paroi pour le capillaire ne se superpose pas aux points précédents. La fluidité à la paroi est plus faible pour des capillaires que pour des canyons, à  $\sigma_p$  donné.

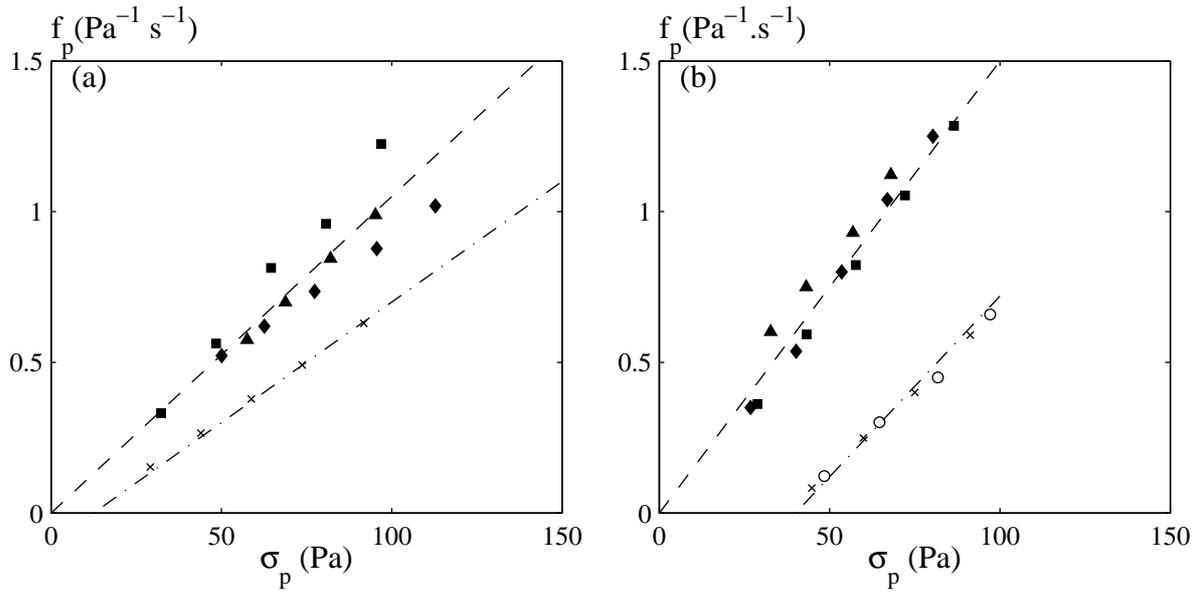


FIG. 4.17 – Rhéologie de surface : évolution de la fluidité à la paroi  $f_p$  en fonction de la contrainte à la paroi  $\sigma_p$ , pour  $\phi = 0,75$  pour différentes puces, pour les deux émulsions étudiées : (a) Émulsion B, canyon de 250  $\mu\text{m}$  rugueux ( $\blacklozenge$ ), canyon de 125  $\mu\text{m}$  rugueux ( $\blacksquare$ ), canyon de 86  $\mu\text{m}$  rugueux ( $\blacktriangle$ ) et capillaire de 110  $\mu\text{m}$  lisse ( $\times$ ). Les courbes en traits pointillées sont des guides pour les yeux d'équation (–)  $f = 0,01 \sigma_p$  et (–.)  $f = -0,1 + 0,008 \sigma_p$ . (b) Émulsion A, figure déjà présentée en page 93, figure 4.2.

Si l'on compare, pour une fraction volumique en huile identique, les fluidités à la paroi obtenues pour les émulsions A et B :

- Les points expérimentaux se regroupent sur une courbe maîtresse en fonction de la rugosité des parois confinant l'écoulement.
- La fluidité à la paroi est plus élevée pour des surfaces lisses que pour des surfaces rugueuses.
- Pour des contraintes à la paroi identiques et pour une rugosité de surface donnée, les fluidités à la paroi sont du même ordre de grandeur pour les deux émulsions.

### Étude du glissement aux parois

L'évolution de la vitesse de glissement  $V_g$  en fonction de la contrainte à la paroi pour toutes les puces est représentée sur la figure 4.18 (a). On distingue très clairement deux famille de points, en fonction de la rugosité des surfaces confinant l'écoulement : une pour le capillaire et une pour les canyons.

La vitesse de glissement augmente avec la contrainte à la paroi. La gamme de contraintes à la paroi étudiée est relativement restreinte, il est donc difficile de dire si l'évolution de  $V_g$  en fonction de  $\sigma_p$  est linéaire ou quadratique.

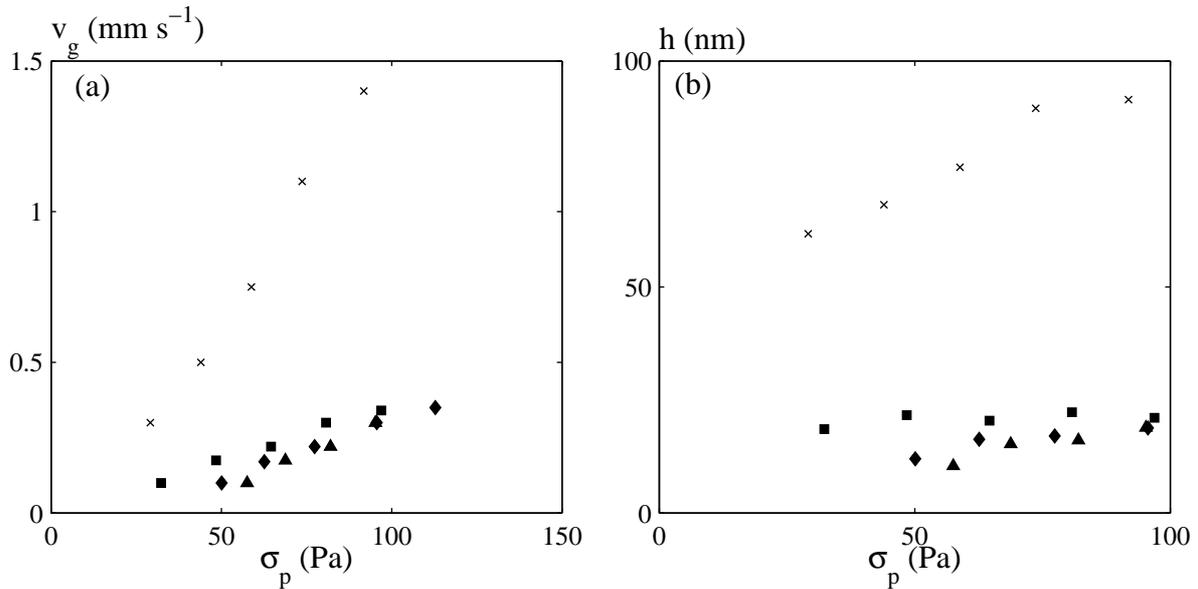


FIG. 4.18 – Évolution de la vitesse de glissement (a) et de l'épaisseur du film de lubrification (b) en fonction de la contrainte à la paroi, pour  $\phi = 0,75$ , pour les différentes puces : canyon de  $250 \mu\text{m}$  rugueux ( $\blacklozenge$ ), canyon de  $125 \mu\text{m}$  rugueux ( $\blacksquare$ ), canyon de  $86 \mu\text{m}$  rugueux ( $\blacktriangle$ ) et capillaire de  $110 \mu\text{m}$  lisse ( $\times$ ).

À partir de la mesure de la vitesse de glissement et de la connaissance de la contrainte à la paroi correspondante, nous pouvons estimer l'épaisseur du film de lubrification. Ces valeurs sont représentées sur la figure 4.18 (b). L'épaisseur du film ne dépasse pas les  $100 \mu\text{m}$ , comme pour la première émulsion étudiée. Elle est plus faible pour des surfaces rugueuses que pour des lisses. Elle semble peu dépendre de la contrainte à la paroi.

### Ajustement des profils avec le modèle non local

La rhéologie de volume pour cette fraction volumique en huile a été déterminée au préalable, cf. table 4.6. La seule inconnue dans notre équation de diffusion sur la fluidité est donc la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement  $\xi$ .

Une seule et unique valeur de ce paramètre permet de rendre compte de nos profils de vitesse expérimentaux obtenus dans les 4 puces, indépendamment de la rugosité des surfaces confinant l'écoulement, la largeur du canal et de la perte de charge appliquée :  $\xi = 12, 25 \mu\text{m}$ . Les profils de vitesse théoriques sont représentés en traits pleins sur les figures 4.16 (a), (b), (c) et (d). L'accord entre les points expérimentaux et les profils théoriques est très bon, tant au niveau de la forme des profils, que de leur amplitude.

#### 4.4.3.2 $\phi = 0,80$

Pour cette fraction volumique en huile, les profils de vitesse ont été réalisés, en régime stationnaire, dans 4 puces différentes, deux capillaires et deux canyons, dont les caractéristiques sont récapitulées dans la table 4.10.

TAB. 4.10 – Caractéristiques des puces microfluidiques utilisées pour l'émulsion  $B$ ,  $\phi = 0,80$ .  $w$  est la largeur du canal et  $L$  sa longueur.

État de surface	$w$ ( $\mu\text{m}$ )	$L$ (cm)	figure
rugueux	125	6,5	a
rugueux	85	6,5	b
lisse	110	10	c
lisse	56	10	d

Les profils de vitesse obtenus dans les différentes puces sont présentés sur les figures 4.19 (a), (b), (c) et (d).

Comme pour la fraction volumique étudiée précédemment, l'écoulement est homogène dans toutes les géométries. Les profils de vitesse ne présentent pas de bandes de cisaillement, il n'y a pas de discontinuité du taux de cisaillement. Le glissement a été soustrait des profils de vitesse pour mieux comparer l'amplitude des profils dans les différentes puces. Les contraintes à la paroi correspondant à chaque perte de charge appliquée sont résumées dans la table 4.11.

#### Influence de la fraction volumique en huile

Si on compare les figures 4.19 (a) et 4.16 (b), le confinement et la nature des surfaces sont identiques, seule la fraction volumique en huile change. Les profils de vitesse de la figure 4.19 (a) ( $\phi = 0,80$ ) correspondent à un écoulement plus « bouchon » que ceux de la figure 4.16 (b) ( $\phi = 0,75$ ), ce qui s'explique par une contrainte seuil plus élevée pour  $\phi = 0,80$  ( $\sigma_0 = 14,4$  Pa) que pour  $\phi = 0,75$  ( $\sigma_0 = 11$  Pa).

#### Influence du confinement

Pour une rugosité de surface donnée, plus l'émulsion est confinée, plus les profils de vitesse sont « arrondis », cf. figures 4.19 (a) et (b) et figures 4.19 (c) et (d). La forme plus arrondie des profils de vitesse traduit une contrainte seuil plus faible (la valeur de la contrainte seuil est liée à la largeur de la zone « plate » des profils de vitesse).

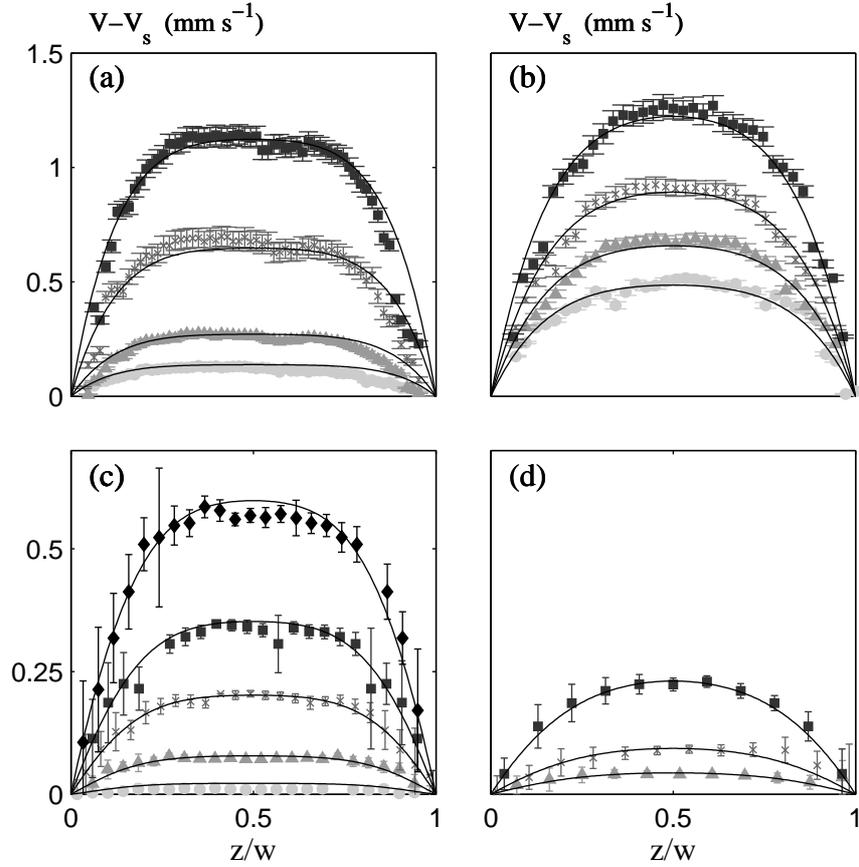


FIG. 4.19 – Profils de vitesse expérimentaux obtenus pour  $\phi = 0,80$  dans différentes puces : (a) canyon,  $w = 125 \mu\text{m}$ , (b) canyon,  $w = 85 \mu\text{m}$ , (c) capillaire,  $w = 110 \mu\text{m}$  et (d) capillaire,  $w = 56 \mu\text{m}$ , pour différentes pertes de charge : (a)  $\Delta P = 700$  ( $\bullet$ ),  $900$  ( $\blacktriangle$ ),  $1100$  ( $\times$ ) et  $1300$  mbar ( $\blacksquare$ ), (b)  $\Delta P = 1410$  ( $\odot$ ),  $1590$  ( $\blacktriangle$ ),  $1800$  ( $\times$ ) et  $2000$  mbar ( $\blacksquare$ ), (c)  $\Delta P = 950$  ( $\bullet$ ),  $1200$  ( $\blacktriangle$ ),  $1500$  ( $\times$ ),  $1800$  ( $\blacksquare$ ) et  $2100$  mbar ( $\blacklozenge$ ) et (d)  $\Delta P = 3000$  ( $\blacktriangle$ ),  $3600$  ( $\times$ ) et  $4200$  mbar ( $\blacksquare$ ). Les courbes en traits continus correspondent à l'ajustement des profils avec l'équation de diffusion. Une valeur de  $\xi = 15,8 \mu\text{m}$  unique permet de rendre compte de tous nos résultats.

### Influence de la rugosité des parois confinant l'écoulement

Pour un confinement donné mais des surfaces confinant l'écoulement de rugosité différente, l'amplitude des profils de vitesse n'est pas la même, comme le montre les figures 4.19 (a) et (c). Il y a un facteur 4 entre l'amplitude relative des profils de vitesse, à  $\sigma_p$  donné. Comme nous l'avons déjà mis en évidence précédemment, des surfaces rugueuses fluidifient l'émulsion. Pour les mêmes raisons que pour  $\phi = 0,75$ , une équation de rhéologie unique ne pourra pas rendre compte de tous nos profils de vitesse expérimentaux.

## Calcul de la fluidité à la paroi

Les valeurs calculées pour cette fraction volumique en huile sont récapitulées dans la table 4.11.

TAB. 4.11 – Contraintes  $\sigma_p$  (Pa) et fluidités à la paroi ( $\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) en fonction de la perte de charge appliquée  $\Delta P$  (mbar) pour les différentes puces, pour  $\phi = 0,80$ .

canyon de 125 $\mu\text{m}$			canyon de 85 $\mu\text{m}$			capillaire de 110 $\mu\text{m}$			capillaire de 85 $\mu\text{m}$		
$\Delta P$	$\sigma_p$	$f_p$	$\Delta P$	$\sigma_p$	$f_p$	$\Delta P$	$\sigma_p$	$f_p$	$\Delta P$	$\sigma_p$	$f_p$
700	53,3	0,27	1410	86,8	0,48	950	53,2	0,02	3000	78	0,045
900	67,8	0,49	1590	97,8	0,57	1200	67,2	0,05	3600	93,6	0,085
1100	87,2	0,69	1800	110,8	0,68	1500	84	0,12	4200	109,2	0,2
1300	106,6	0,81	2000	123,1	0,83	1800	100,8	0,172			
						2100	117,6	0,26			

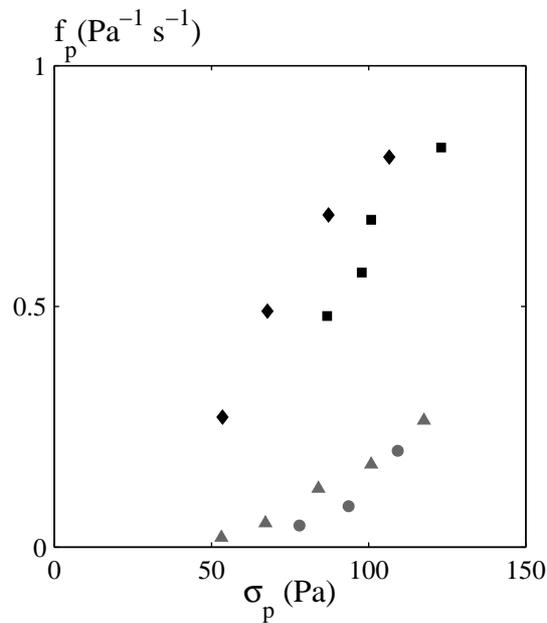


FIG. 4.20 – Rhéologie de surface : évolution de la fluidité à la paroi  $f_p$  en fonction de la contrainte à la paroi  $\sigma_p$ , pour  $\phi = 0,80$ , pour les différentes puces : canyon de 125  $\mu\text{m}$  rugueux (◆), canyon de 85  $\mu\text{m}$  rugueux (■), capillaire de 110  $\mu\text{m}$  lisse (▲) et capillaire de 56  $\mu\text{m}$  lisse (●).

Sur la figure 4.20, on distingue très clairement deux familles de points, l'une pour des surfaces lisses et l'autre pour des surfaces rugueuses. La fluidité  $f_p$  est plus élevée pour des

surfaces rugueuses que pour des surfaces lisses. La viscosité à la paroi est donc plus élevée pour des surfaces lisses.

### Étude du glissement aux parois

Pour chaque profil de vitesse, la vitesse de glissement est mesurée par l'intersection des 4 derniers points du profil de vitesse et de la position des murs. L'évolution de la vitesse de glissement en fonction de la contrainte à la paroi est représentée sur la figure 4.21 (a) pour toutes les puces.

La vitesse de glissement augmente avec la contrainte à la paroi. On distingue très clairement deux familles de points, une pour les surfaces lisses et une pour les surfaces rugueuses. Le glissement est beaucoup plus important pour des surfaces lisses. Nous n'avons que peu de points de mesures et sur une gamme de contraintes à la paroi relativement restreinte, il est donc difficile de dire si l'évolution de  $V_g$  en fonction de  $\sigma_p$  est linéaire ou quadratique.

L'épaisseur  $h$  des films de lubrification peut être calculée à partir de la vitesse de glissement et de la contrainte à la paroi. Cette épaisseur est plus grande pour des surfaces lisses. Elle n'excède pas les 100 nm et semble être indépendante de la perte de charge appliquée.

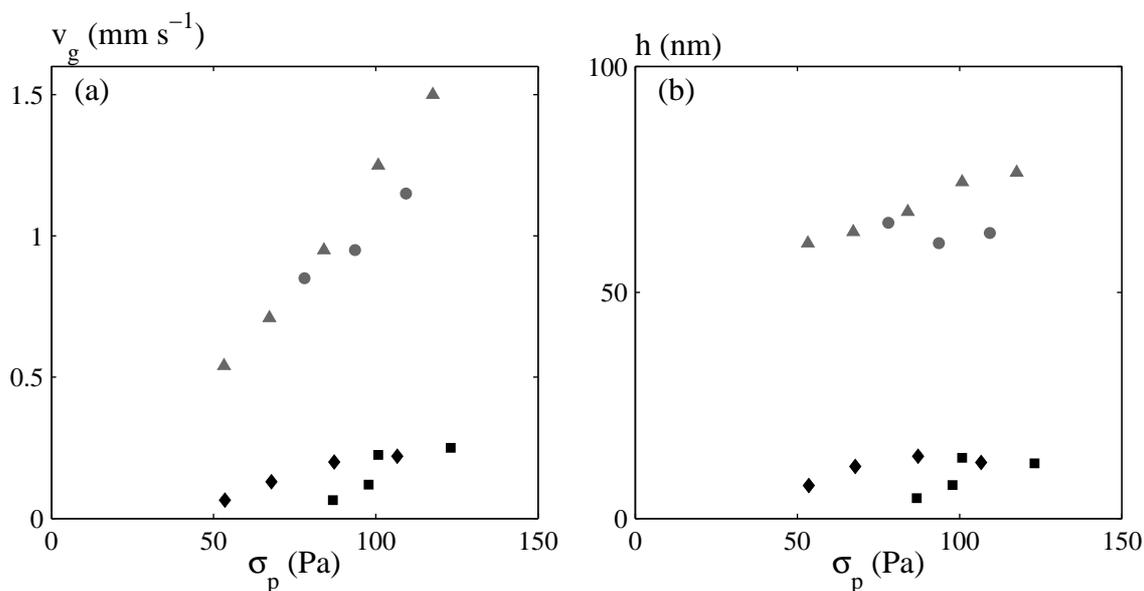


FIG. 4.21 – Évolution de la vitesse de glissement (a) et de l'épaisseur du film de lubrification (b) en fonction de la contrainte à la paroi,  $\phi = 0,80$ , pour les différentes puces : canyon de 125  $\mu\text{m}$  rugueux (◆), canyon de 85  $\mu\text{m}$  rugueux (■), capillaire de 110  $\mu\text{m}$  lisse (▲) et capillaire de 56  $\mu\text{m}$  lisse (●)

### Ajustement des profils avec le modèle non local

La rhéologie de volume pour cette fraction volumique en huile a été déterminée au préalable, cf. table 4.6. La seule inconnue pour résoudre l'équation de diffusion sur la fluidité est  $\xi$ , la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement.

Une seule et unique valeur de  $\xi = 15,8 \mu\text{m}$  permet de rendre compte de tous nos profils, indépendamment de la perte de charge, du confinement et de la rugosité des surfaces. L'accord entre les points expérimentaux et les profils théoriques est très bon, comme le montre les figures 4.19 (a), (b), (c) et (d).

#### 4.4.3.3 $\phi = 0,85$

Pour cette fraction volumique en huile, les profils de vitesse ont été réalisés dans 2 puces différentes, un canyon de  $250 \mu\text{m}$ , figure 4.22 (a) et un capillaire de  $110 \mu\text{m}$ , figure 4.22 (b).

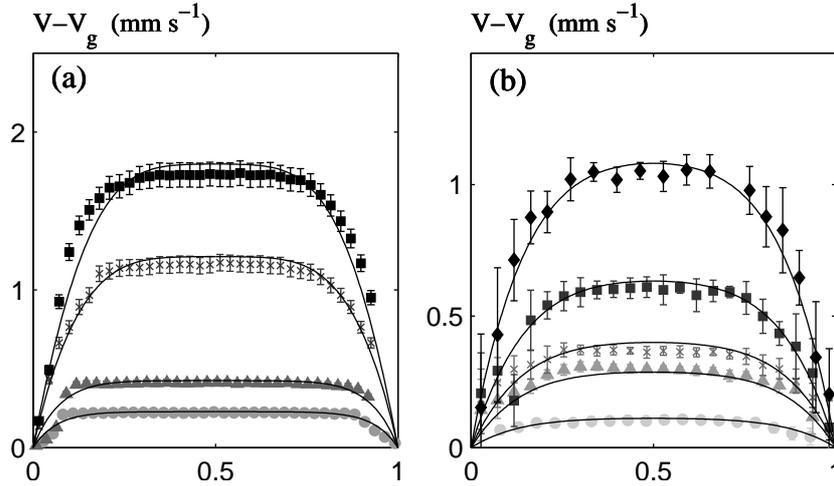


FIG. 4.22 – Profils de vitesse expérimentaux obtenus dans différentes puces : (a) canyon,  $w = 250 \mu\text{m}$  et (b) capillaire,  $w = 110 \mu\text{m}$ , pour différentes pertes de charge : (a)  $\Delta P = 300$  ( $\bullet$ ),  $400$  ( $\blacktriangle$ ),  $700$  ( $\times$ ) et  $850$  mbar ( $\blacksquare$ ) et (b)  $\Delta P = 1500$  ( $\odot$ ),  $2000$  ( $\blacktriangle$ ),  $2300$  ( $\times$ ),  $3000$  ( $\blacksquare$ ) et  $3700$  mbar ( $\blacklozenge$ ). Les courbes en traits continus correspondent à l'ajustement des profils avec l'équation de diffusion, une seule et unique valeur de  $\xi = 18,7 \mu\text{m}$  permet de rendre compte de tous nos résultats.

L'écoulement est homogène dans les deux puces. Les profils de vitesse correspondent à des profils « bouchon ». La largeur de la zone plate des profils est plus large que pour les deux autres fractions volumiques en huile étudiées, ce qui s'explique par une contrainte seuil  $\sigma_0$  plus élevée, cf. table 4.6.

## Calcul de la fluidité à la paroi

Les valeurs de la fluidité à la paroi en fonction de la perte de charge appliquée et de la puce utilisée sont représentées sur la figure 4.23.

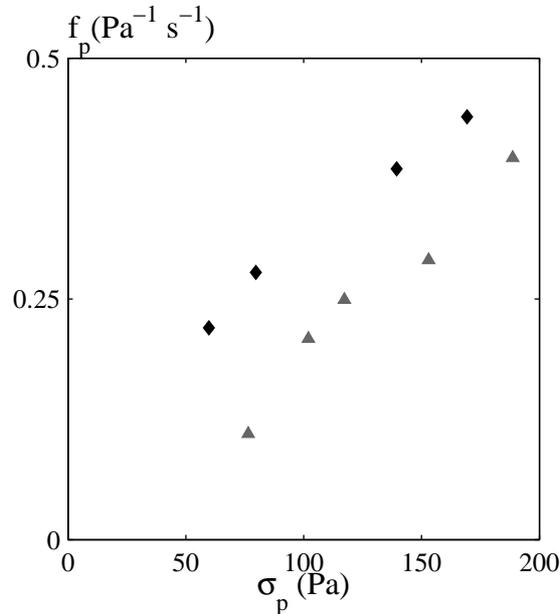


FIG. 4.23 – Rhéologie de surface : évolution de la fluidité à la paroi  $f_p$  en fonction de la contrainte à la paroi  $\sigma_p$  pour les deux puces utilisées : canyon de 250  $\mu\text{m}$  rugueux (◆) et capillaire de 110  $\mu\text{m}$  lisse (▲).

La fluidité à la paroi augmente linéairement avec la contrainte à la paroi pour les deux dispositifs. Comme pour les autres fractions volumiques en huile, elle est plus élevée pour des surfaces rugueuses que pour des surfaces lisses.

## Étude du glissement aux parois

Pour chaque profil de vitesse, la vitesse de glissement est mesurée par l'intersection des 4 derniers points du profil de vitesse et de la position des murs. Les valeurs mesurées pour les différentes puces utilisées sont représentées sur la figure 4.24 (a). La vitesse de glissement augmente avec la contrainte à la paroi. Elle est plus importante pour des surfaces lisses que pour des surfaces rugueuses.

À partir des vitesses de glissement, nous pouvons estimer l'épaisseur  $h$  des films de lubrification. Elle est légèrement plus faible pour cette fraction volumique en huile. Comme pour les autres fractions volumiques, elle ne dépend que peu de la perte de charge appliquée.

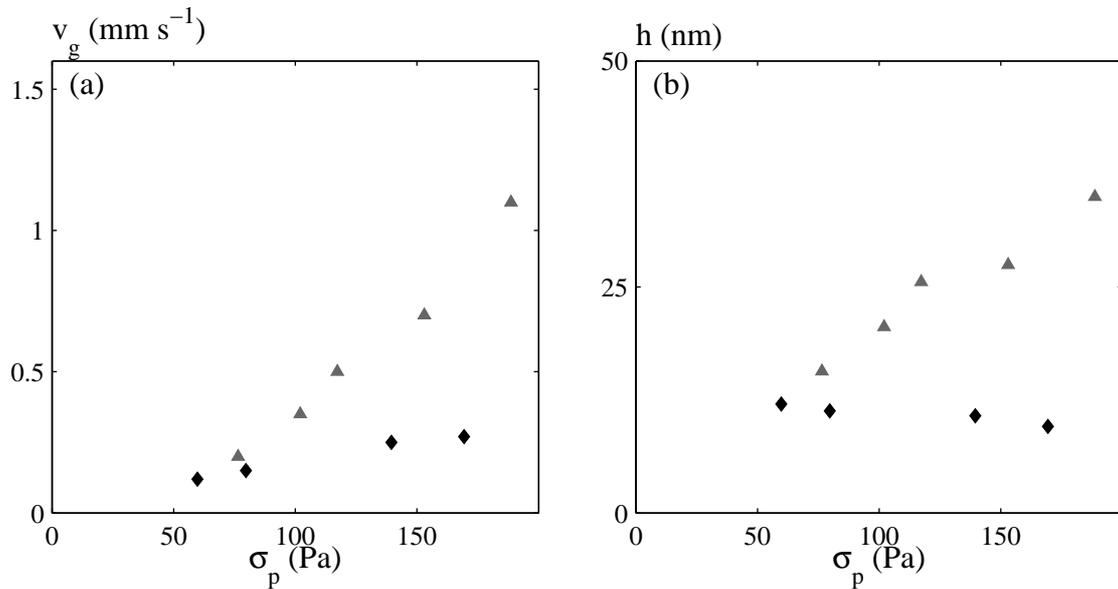


FIG. 4.24 – Évolution de la vitesse de glissement (a) et de l'épaisseur du film de lubrification (b) en fonction de la contrainte à la paroi pour les deux puces utilisées : canyon de  $250 \mu\text{m}$  rugueux ( $\blacklozenge$ ) et capillaire de  $110 \mu\text{m}$  lisse ( $\blacktriangle$ ).

### Ajustement des profils avec le modèle non local

Une seule et unique valeur de  $\xi = 18,7 \mu\text{m}$  permet de rendre compte de tous nos profils, indépendamment de la perte de charge, du confinement et de la rugosité des surfaces. Les profils de vitesse théoriques se superposent parfaitement aux points expérimentaux, comme le montre les figures 4.22 (a) et (b).

#### 4.4.4 Discussions

##### Influence de la fraction volumique en huile sur la fluidité à la paroi

Les fluidités à la paroi pour les trois fractions volumiques en huile en fonction de la contrainte à la paroi sont représentées sur la figure 4.25 pour toutes puces utilisées.

Pour un dispositif expérimental, les fluidités à la paroi augmentent linéairement avec la contrainte à la paroi. Pour des surfaces rugueuses,  $f_p$  diminue lorsque la fraction volumique en phase dispersée augmente, comme le montre la figure 4.25. Pour le capillaire de  $110 \mu\text{m}$ , la fluidité à la paroi pour  $\phi = 0,75$  est supérieure aux deux autres, par contre pour  $\phi = 0,80$  et  $0,85$ , les points sont proches.

Quelle que soit la fraction volumique, la fluidité à la paroi est beaucoup plus faible pour des surfaces confinant l'écoulement lisses. Le même phénomène avait été observé pour l'émulsion A, cf. figure 4.10, page 105.

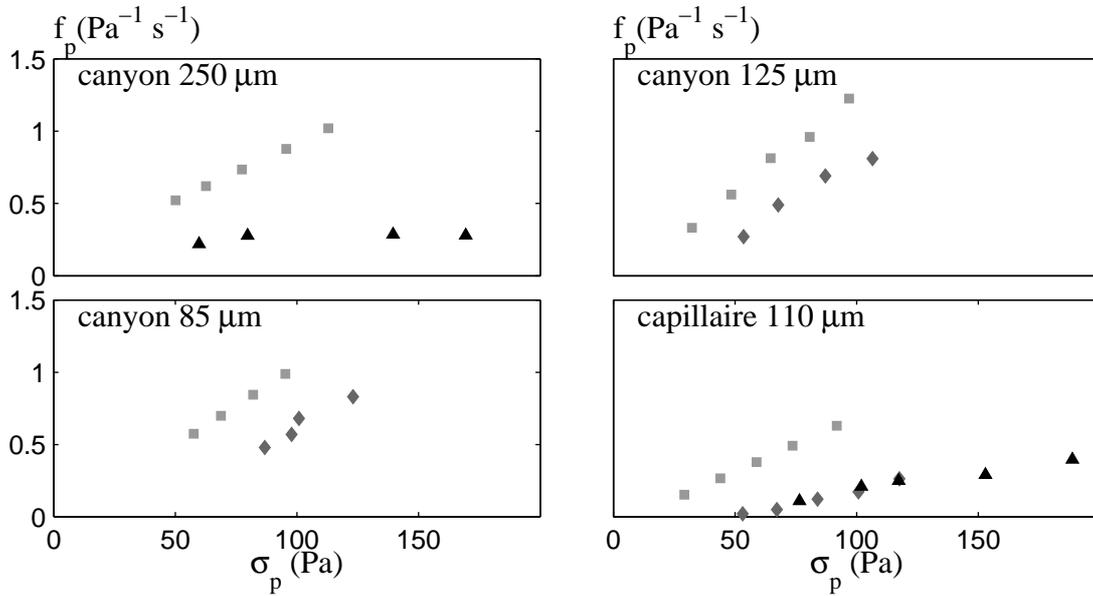


FIG. 4.25 – Fluidité à la paroi  $f_p$  en fonction de la contrainte à la paroi pour les trois fractions volumiques et les différentes puces :  $\phi = 0,75$  (■),  $0,80$  (◆) et  $0,85$  (▲).

### Influence de la fraction volumique en huile sur la longueur caractéristique de l'écoulement

Le diamètre moyen des gouttelettes d'huile des émulsions A et B est le même ( $6,5 \mu\text{m}$ ), seule la polydispersité change, ce qui modifie les valeurs de  $\phi_c$  :  $\phi_c = 0,64$  pour l'émulsion A tandis que  $\phi_c = 0,68$  pour l'émulsion B.

Cependant, nous avons mis en évidence un comportement similaire pour ces deux émulsions :

- si  $\phi < \phi_c$ , une unique équation rhéologique permet de rendre compte de nos profils de vitesse expérimentaux,
- si  $\phi > \phi_c$ , nous observons des phénomènes non locaux dans l'écoulement d'émulsions concentrées.

La portée de ces phénomènes non locaux est caractérisée par une longueur  $\xi$ , caractéristique de la coopérativité de l'écoulement. L'évolution de cette longueur est représentée sur le figure 4.26, en fonction de  $\phi - \phi_c$  afin de s'affranchir des variations de  $\phi_c$  avec la polydispersité de l'émulsion.

Pour les deux émulsions, la longueur caractéristique de l'écoulement  $\xi$  augmente lorsque la fraction volumique en huile  $\phi$  augmente. Mais à  $\phi - \phi_c$  donnée, elle est plus faible pour l'émulsion la plus polydisperse. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication [30].

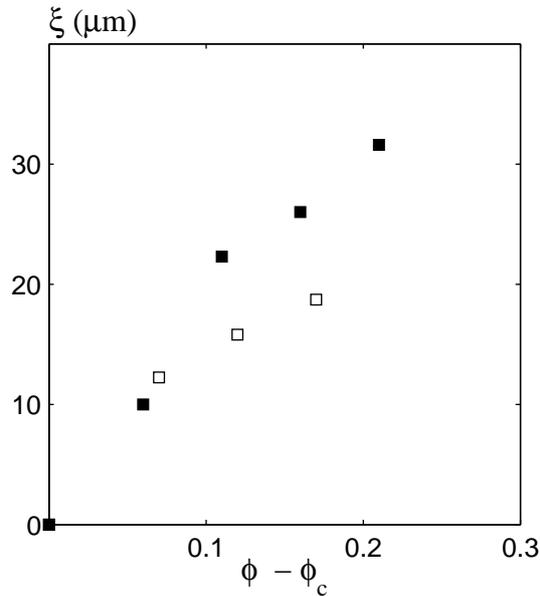


FIG. 4.26 – Longueur caractéristique de la coopérativité de l’écoulement  $\xi$  en fonction de  $\phi - \phi_c$ . Les différents symboles correspondent à deux polydispersité 20% (■) et 36% (□).  $\phi_c$  est la fraction volumique en huile pour laquelle l’émulsion a une contrainte seuil non nulle.  $\phi_c = 0,64$  (■) et  $\phi_c = 0,68$  (□). Le diamètre moyen des gouttelettes d’huile est de  $6,5 \mu\text{m}$  dans les deux cas.

Ce phénomène peut se comprendre physiquement : si l’émulsion est plus polydisperse, il y a plus de petites et de grosses gouttes, les petites gouttes servent alors « d’amortisseur », freinant ainsi la propagation d’un réarrangement, d’où une valeur de  $\xi$  plus faible.

## 4.5 Influence de la taille des gouttes d’huile sur la longueur caractéristique

### 4.5.1 Préparation et caractérisation de l’émulsion

#### Préparation de l’émulsion C

Nous souhaitons préparer une émulsion dont le diamètre moyen des gouttelettes d’huile est plus faible que ceux des émulsions A et B. La phase aqueuse doit être constituée d’un mélange d’eau et de glycérol, ce qui limite le choix des tensioactifs. Nous avons utilisé un tensioactif non ionique du type nonylphénol éthoxylé, le Tergitol de type NP7. Le mode opératoire de préparation des émulsions A et B n’a pas pu être appliqué pour cette émulsion : bien qu’un mélange eau/glycérol à 50% en masse avec 7% de tensioactif constitue une phase aqueuse viscoélastique, nous n’avons pas réussi à obtenir une émulsion huile dans eau.

Le Tergitol étant liquide à température ambiante, nous avons donc décidé d'incorporer l'huile directement dans le tensioactif. Le mode opératoire d'émulsification en phase épaisse est le suivant :

- le Tergicol est placé dans le mortier,
- nous ajoutons 10% de l'huile,
- puis de l'eau,
- et enfin, nous incorporons l'huile restante.

La fraction volumique de l'émulsion ainsi obtenue est de 0,91 et la concentration en tensioactif est de 23,7%. L'émulsion est adhésive et blanche (la phase aqueuse n'est constituée que d'eau, son indice optique n'est donc pas égal à celui de l'huile). Pour défloculer cette émulsion et la rendre transparente, il faut procéder à des « lavages » successifs :

- l'émulsion est diluée dans un mélange 50/50 massique d'eau et de glycérol. L'émulsion ainsi obtenue est transparente mais la fraction volumique en huile est faible ( $\phi < 0,40$ ).
- Pour concentrer l'émulsion, elle est centrifugée à 4000 tours·min<sup>-1</sup> pendant 90 minutes. La phase aqueuse en excès est alors prélevée. L'opération est répétée plusieurs fois.

Après quelques cycles de centrifugation, nous obtenons 300 g d'émulsion transparente. La concentration en tensioactif n'est pas connue précisément, mais elle est suffisamment faible pour que l'émulsion soit non adhésive. La fraction volumique en huile est de 0,82.

## Caractérisation de l'émulsion C

La distribution de taille des gouttelettes d'huile en volume de l'émulsion C est déterminée à l'aide du granulomètre Malvern MasterSizer 2000.

Le diamètre moyen des gouttelettes d'huile est de 3,2  $\mu\text{m}$ , avec 38% de polydispersité. La polydispersité est la même que pour l'émulsion B, mais les gouttelettes d'huile sont deux fois plus petites, comme le montre la figure 4.27. Nous allons ainsi pouvoir étudier l'influence de la taille des gouttelettes d'huile sur l'écoulement d'une émulsion concentrée.

## 4.5.2 Études préliminaires

### 4.5.2.1 Rhéologie linéaire

Les expériences de rhéologie linéaire sont réalisées en géométrie cône-plan (cône de rayon  $R = 20$  mm et d'angle  $\alpha = 2^\circ$ ) afin de déterminer la contrainte seuil  $\sigma_0$  de l'émulsion pour différentes fractions volumiques en huile. Les surfaces de la cellule sont sablées afin d'éviter tout glissement aux parois.

Les modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  sont représentés en fonction de la contrainte appliquée sur la figure 4.14 (a). Le module élastique  $G'$  est indépendant de la

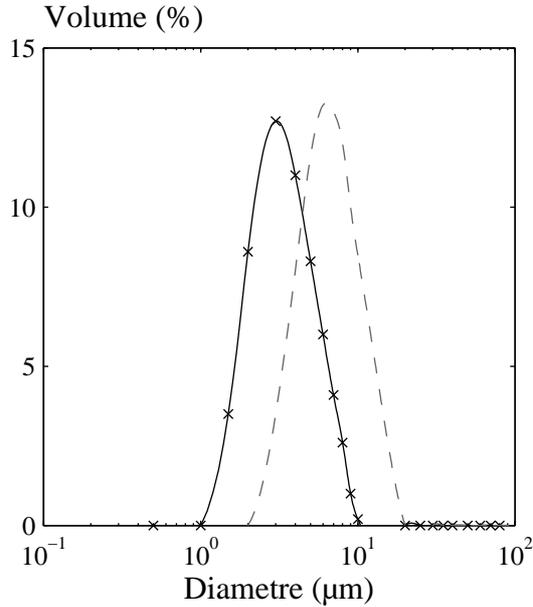


FIG. 4.27 – Distributions du diamètre des gouttelettes d’huile de l’émulsion C. La courbe en trait pointillé est la distribution granulométrique de l’émulsion B.

fréquence jusqu’à une contrainte de  $\sigma = 10$  Pa, tandis que le module visqueux augmente avec la contrainte dès  $\sigma = 1$  Pa.

On distingue 3 zones sur la figure 4.28 (a) :

- pour  $\sigma < 1$  Pa, la valeur du module élastique  $G' \simeq 250$  Pa est plus de 10 fois supérieur au module visqueux  $G'' \simeq 20$  Pa : l’émulsion se comporte comme un solide ;
- pour  $1 < \sigma < 20$  Pa, le module de perte  $G''$  augmente progressivement, ce qui peut être la signature de réorganisations irréversibles entre gouttelettes, en nombre toutefois insuffisant pour amorcer un écoulement macroscopique [34] ;
- le module de perte  $G''$  atteint une valeur maximale de 100 Pa avant de chuter pour une contrainte de l’ordre de 35 Pa, indiquant ainsi la mise en écoulement de l’émulsion.

Les courbes obtenues pour cette émulsion sont très similaires à celles de l’émulsion B. La taille des gouttelettes d’huile ne modifie pas le comportement en rhéologie linéaire.

La rhéologie linéaire nous permet aussi de d’estimer la contrainte seuil d’une émulsion, pour une fraction volumique en phase dispersée donnée. Elle correspond à la rupture de pente de la courbe contrainte en fonction de la déformation (figure 4.28(b)). Pour chacune des fractions volumiques en huile, les coordonnées de la rupture de pente sont récapitulées dans la table 4.12.

Ce type de mesure permet d’avoir une idée relativement précise de la contrainte seuil  $\sigma_0$  pour une fraction volumique en huile donnée mais ne permet pas d’avoir l’équation rhéologique associée. Il est nécessaire de faire des expériences en rhéologie non linéaire

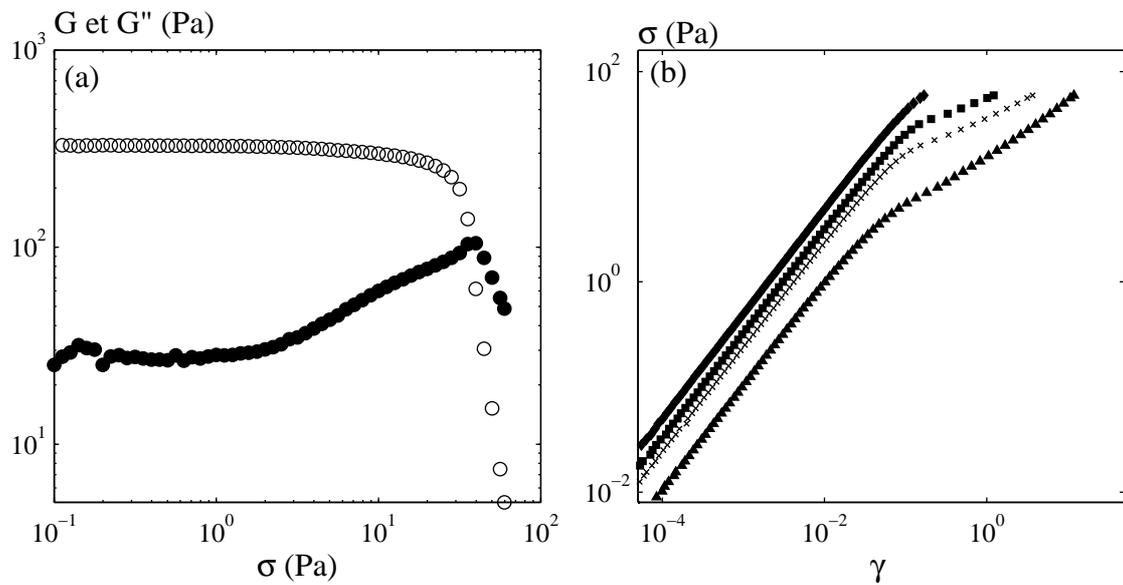


FIG. 4.28 – Rhéologie linéaire en balayage de contrainte enregistrée pour l'émulsion C concentrée. La fréquence appliquée est de 1 Hz. (a) Modules de recouvrement  $G'$  ( $\circ$ ) et  $G''$  ( $\bullet$ ) pour  $\phi = 0,77$ . (b) Déformation en fonction de la contrainte pour  $\phi = 0,67$  ( $\blacktriangle$ ),  $\phi = 0,72$  ( $\times$ ),  $\phi = 0,77$  ( $\blacksquare$ ) et  $\phi = 0,82$  ( $\blacklozenge$ ).

TAB. 4.12 – Évolution de  $G'$ , de la contrainte seuil  $\sigma_0$  et de la déformation  $\epsilon$  en fonction de la fraction volumique en huile  $\phi$  pour l'émulsion C.

$\phi$	$G'$ (Pa)	$\sigma_0$ (Pa)	$\epsilon$ (%)
0,67	106	2	1,8
0,72	240	10,5	4,3
0,77	345	22	6,4
0,82	500	40	8

pour avoir accès à ces données.

#### 4.5.2.2 Rhéologie non linéaire

Les expériences ont été effectuées dans une cellule cône-plan sablée, à cisaillement imposé.

Le comportement rhéologique de cette émulsion dépend de sa fraction volumique en phase dispersée  $\phi$  :

- pour  $\phi < \phi_c$ , l'émulsion n'a pas de seuil. Son comportement rhéologique de volume

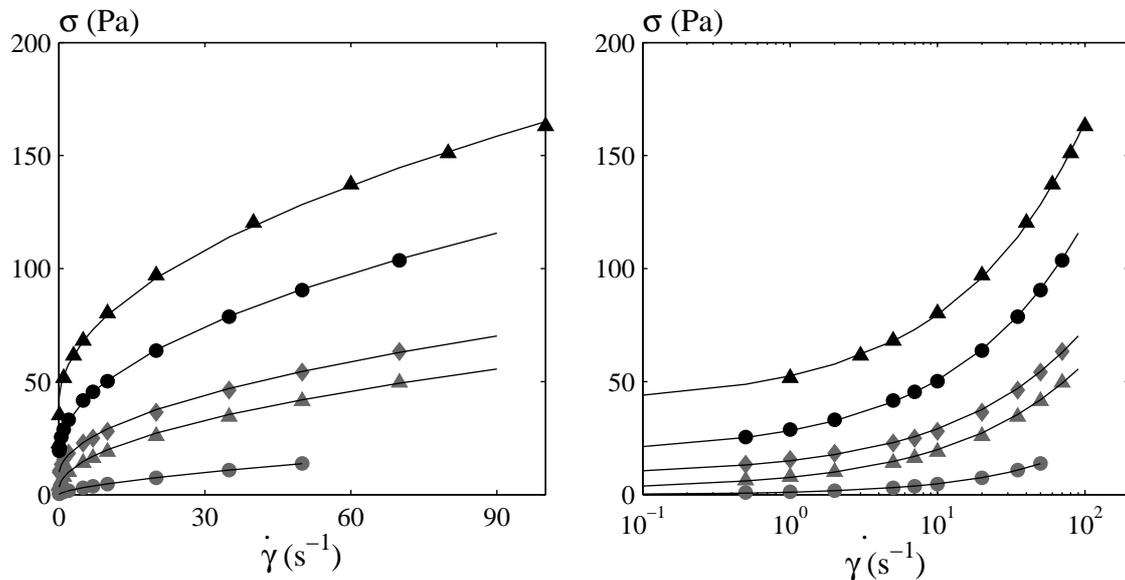


FIG. 4.29 – Rhéologie de volume pour différentes fractions volumiques en huile :  $\phi = 0,62$  ( $\bullet$ ),  $0,67$  ( $\blacktriangle$ ),  $0,72$  ( $\blacklozenge$ ),  $0,77$  ( $\blacksquare$ ) et  $0,82$  ( $\blacktriangle$ ). Les courbes en traits continus correspondent à l'ajustement des courbes de rhéologie de volume avec une équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^n$ . Les paramètres  $\sigma_0$ ,  $A$  et  $n$  utilisés sont récapitulés dans la table 4.13.

est décrit par une équation rhéofluidifiante  $\sigma = A \dot{\gamma}^n$ ,

- pour  $\phi > \phi_c$ , l'émulsion a un seuil  $\sigma_0$  qui augmente avec la fraction volumique en huile  $\phi$ . Les courbes de rhéologie sont parfaitement décrites par une équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^{0,5}$ .

$\phi_c$  est la fraction volumique en huile au delà de laquelle l'émulsion a une contrainte seuil  $\sigma_0$  non nulle. Pour cette émulsion  $\phi_c = 0,66$ .

TAB. 4.13 – Valeurs des paramètres  $\sigma_0$ ,  $A$  et  $n$  de l'équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^n$  qui ont servi à ajuster les courbes de rhéologie de volume de la figure 4.29, pour les différentes fractions volumiques en huile  $\phi$ .

$\phi$	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>1/n</sup> )	$n$
0,62	0	1,07	0,65
0,67	2	5,65	0,5
0,72	8,5	6,5	0,5
0,77	18	10,3	0,5
0,82	40	12,5	0,5

Quelles que soient la polydispersité et la taille des gouttelettes d'huile, une équation d'Herschel-Bulkley permet de rendre compte de toutes nos courbes de rhéologie pour  $\phi > \phi_c$ . Par contre, une polydispersité et/ou un diamètre moyen des gouttelettes d'huile va modifier la valeur de  $\phi_c$ , comme le montre la table 4.14.

TAB. 4.14 – Évolution de  $\phi_c$  en fonction du diamètre moyen des gouttelettes d'huile et de la polydispersité.

émulsion	$\phi_c$	$D$ ( $\mu\text{m}$ )	Polydispersité (%)
A	0,64	6,4	20
B	0,68	6,49	36
C	0,66	3,2	38

### 4.5.3 Étude en microfluidique

Grâce à l'étude des émulsions A et B, nous avons montré que l'ajustement des profils de vitesse avec notre modèle non local ne dépendait ni du confinement, ni de la rugosité des parois confinant l'écoulement, ni de la perte de charge appliquée. La longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement  $\xi$  ne dépend que de la fraction volumique en huile  $\phi$  et elle est nulle si  $\phi < \phi_c$ .

Les profils de vitesse pour trois fractions volumiques en huile  $\phi = 0,72, 0,77$  et  $0,82$ , toutes supérieures à  $\phi_c$ , ont été réalisés dans un canyon de  $250 \mu\text{m}$  de large,  $1 \text{ mm}$  de haut et  $6,5 \text{ cm}$  de long, en régime stationnaire.

#### 4.5.3.1 Profils de vitesse et courbes de rhéologie locales

Les profils de vitesse obtenus pour ces trois fractions volumiques en huile sont présentées sur les figures 4.30 (a), (b) et (c). L'écoulement est homogène, il n'y a pas de discontinuité du taux de cisaillement. Lorsque la fraction volumique en huile augmente, la contrainte seuil de l'émulsion augmente et donc la zone « bouchon » des profils de vitesse, qui correspond à  $\sigma < \sigma_0$ , devient plus large.

Les courbes de rhéologie locale déduites de ces trois profils de vitesse sont présentées sur les figures 4.31 (a), (b) et (c).

L'augmentation de la contrainte seuil avec la fraction volumique en huile s'observe sur les courbes de rhéologie locale. Il est cependant difficile de déterminer graphiquement cette valeur parce que l'équation de ces courbes dépend aussi d'autres paramètres ( $A$  et  $n$ ). La non superposition des courbes de rhéologie obtenues pour différentes perte de charge semble plus marquée lorsque la fraction volumique en phase dispersée augmente. Afin de mieux

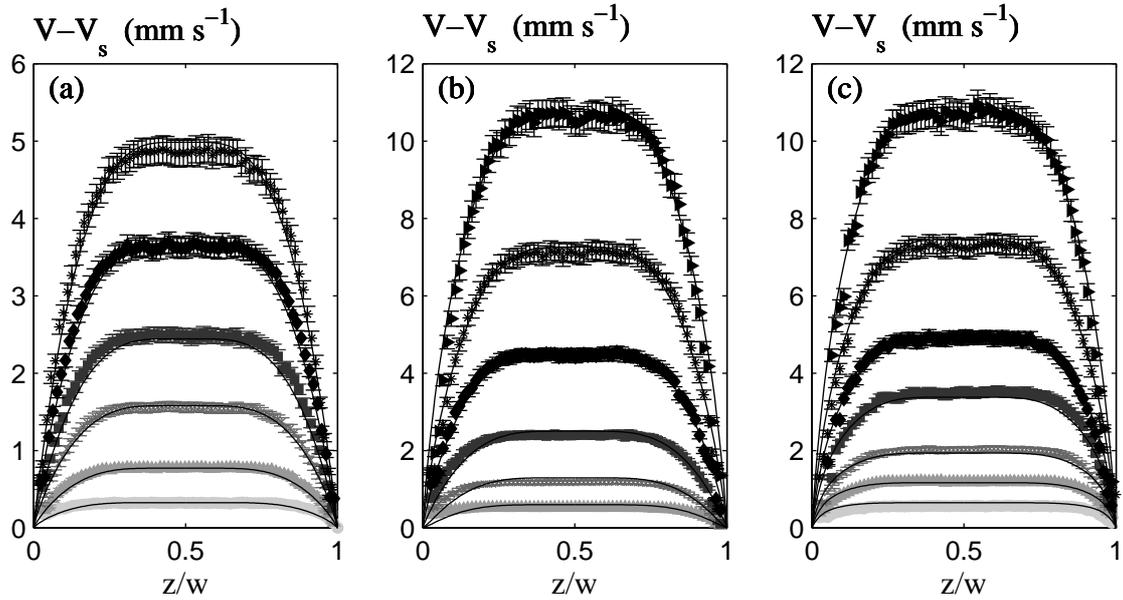


FIG. 4.30 – Profils de vitesse expérimentaux obtenus dans un canyon de  $w = 250 \mu\text{m}$  de large en fonction de la position réduite dans le canal  $z/w$  pour différentes pertes de charge pour les trois fractions volumiques en huile étudiées : (a)  $\phi = 0,72$  et  $\Delta P = 200$  ( $\bullet$ ),  $270$  ( $\blacktriangle$ ),  $350$  ( $\times$ ),  $420$  ( $\blacksquare$ ),  $500$  ( $\blacklozenge$ ) et  $570$  mbar ( $*$ ), (b)  $\phi = 0,77$  et  $\Delta P = 500$  ( $\bullet$ ),  $650$  ( $\blacktriangle$ ),  $800$  ( $\times$ ),  $1000$  ( $\blacksquare$ ),  $1200$  ( $\blacklozenge$ ) et  $1400$  mbar ( $*$ ) et (c)  $\phi = 0,82$  et  $\Delta P = 630$  ( $\bullet$ ),  $780$  ( $\blacktriangle$ ),  $950$  ( $\times$ ),  $1200$  ( $\blacksquare$ ),  $1400$  ( $\blacklozenge$ ),  $1700$  ( $*$ ) et  $2000$  mbar ( $\blacktriangleright$ ). Les courbes en traits continus correspondent à l’ajustement des profils de vitesse avec le modèle non local. Une seule et unique valeur du paramètre  $\xi$  rend compte, pour une fraction volumique donnée, de tous nos profils : (a)  $\xi = 4,4 \mu\text{m}$ , (b)  $\xi = 5,5 \mu\text{m}$  et (c)  $\xi = 7 \mu\text{m}$ .

quantifier cette observation, nous avons cherché à ajuster nos profils de vitesse expérimentaux avec une équation d’Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^{0,5}$ , en considérant  $\sigma_0$  et  $A$  comme des variables et en maintenant l’exposant constant. Les valeurs de ces deux paramètres pour les trois fractions volumiques étudiées sont récapitulées dans la table 4.16. Pour une fraction volumique donnée, une unique équation rhéologique ne permet pas d’ajuster nos profils de vitesse expérimentaux obtenus pour différentes perte de charge.

Comme pour les émulsions A et B, pour une fraction volumique donnée, la contrainte seuil est constante pour toutes les pertes de charge mais le facteur  $A$  augmente avec  $\Delta P$ . Les valeurs des contraintes seuil obtenues par cette méthode sont beaucoup plus élevées que celles déterminées par la rhéologie de volume, cf. table 4.13. Nous avons fait la même observation pour les deux autres émulsions.

Pour les trois fractions volumiques, le facteur  $A$  dépend de la perte de charge mais la gamme de variation de ce paramètre est beaucoup plus étendue pour  $\phi = 0,82$  que pour  $\phi = 0,72$ , ce qui confirme nos observation des courbes de rhéologie locale : l’étagement

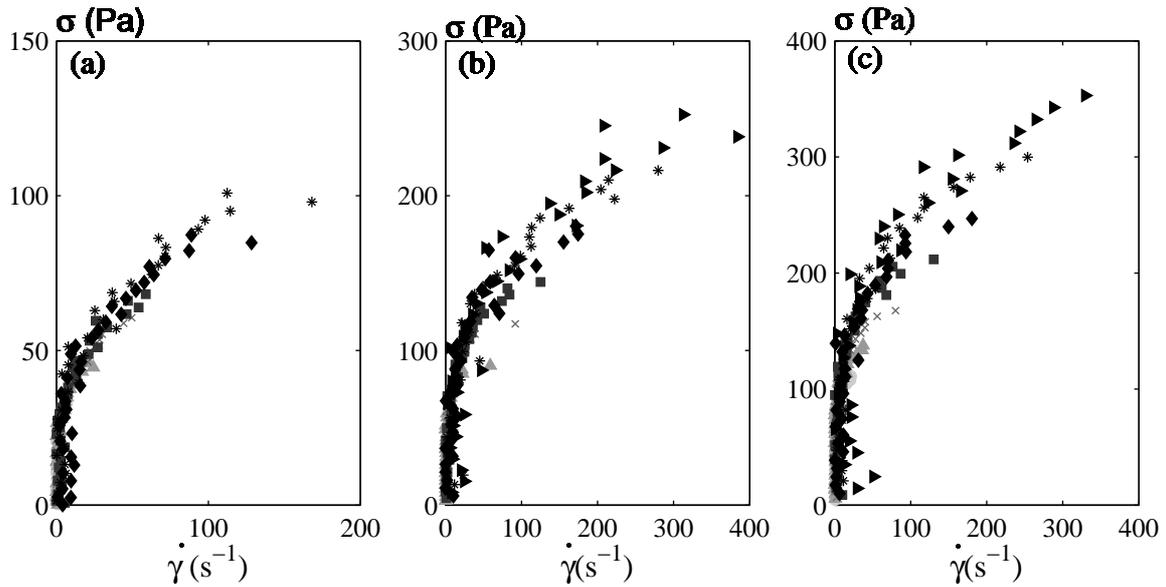


FIG. 4.31 – Courbes de rhéologie locales déduites des profils de vitesse de la figure 4.30 pour différentes fractions volumiques en huile : (a)  $\phi = 0,72$ , (b)  $0,77$  et (c)  $0,82$ . Les symboles sont identiques à ceux des profils de vitesse correspondants.

TAB. 4.15 – Valeurs de  $\sigma_0$  et  $A$  qui permettent d’ajuster les profils de vitesse des figures 4.30 (a), (b) et (c) avec une équation d’Herschel-Bulkley, en fonction de la fraction volumique en huile  $\phi$  et de la perte de charge appliquée  $\Delta P$ . **Il n’existe pas une unique équation rhéologique qui rend compte de nos résultats, pour une fraction volumique donnée.**

$\phi = 0,72$			$\phi = 0,77$			$\phi = 0,82$		
$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>2</sup> )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>2</sup> )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_0$ (Pa)	$A$ (Pa·s <sup>2</sup> )
200	20	6,4	500	38	12	630	75	7,8
270	20	6,6	650	38	13	780	75	10,1
350	20	6,6	800	38	13,25	950	75	11,65
420	20	6,5	1000	38	13,5	1200	75	14
500	20	6,6	1200	38	13,85	1400	75	15,25
570	20	6,7	1400	38	14,2	1700	75	16,7
						2000	75	17,25

de courbes est d’autant plus marqué que la fraction volumique en phase dispersée augmente.

L’équation de rhéologie de volume ne permet pas de rendre compte des résultats obtenus en milieu confiné pour cette émulsion. Nous allons donc analyser nos données avec notre

modèle non local.

### 4.5.3.2 Ajustement des profils de vitesse avec le modèle non local

Les valeurs de la fluidité à la paroi calculées pour les trois fractions volumiques en huile et les différentes pertes de charge appliquées sont résumées dans la table 4.16 et représentées sur la figure 4.32.

TAB. 4.16 – Évolution de la contrainte à la paroi  $\sigma_p$  et de la fluidité à la paroi  $f_p$  en fonction de la perte de charge appliquée  $\Delta P$  pour trois fractions volumiques en huile étudiées :  $\phi = 0,72$ ,  $0,77$  et  $0,82$ .

$\phi = 0,72$			$\phi = 0,77$			$\phi = 0,82$		
$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ (Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ (Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\Delta P$ (mbar)	$\sigma_p$ (Pa)	$f_p$ (Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
200	37,7	0,41	500	94,2	0,12	630	121,1	0,5
270	50,9	0,57	650	122,5	0,19	780	150	0,63
350	65,9	0,93	800	150,7	0,52	950	182	0,75
420	79,1	1,04	1000	188,4	0,90	1200	230,7	0,88
500	94,2	1,19	1200	226,1	1,25	1400	269,2	1,0
570	107,4	1,35	1400	263,1	1,75	1700	326,9	1,07
						2000	384,6	1,25

Pour une fraction volumique donnée, la fluidité à la paroi augmente linéairement avec la contrainte à la paroi. Ces droites ne se superposent pas entre elles. Par contre, les droites obtenues pour les deux plus grandes fractions volumiques se coupent. La gamme de contraintes à la paroi étudiée pour cette émulsion est plus étendue que pour les émulsions A et B.

105)

### 4.5.3.3 Cas des surfaces lisses

Nous avons voulu réaliser des profils de vitesse dans un capillaire de 110  $\mu\text{m}$  de large. Un exemple de profils obtenus pour  $\phi = 0,82$  est présenté sur la figure 4.33.

La forme des profils n'est pas « classique », quelles que soient les pertes de charge étudiées. Nous avons vérifié que les phénomènes que nous observions ne sont liés ni à un défaut du capillaire, ni à un problème du régulateur de pression : les mêmes phénomènes ont été observés dans deux autres capillaires avec un autre régulateur de pression. Les barres d'erreur sont faibles (souvent inférieures à la taille des symboles), il n'y a donc pas de problème dans le traitement des données. Le « problème » n'est pas non plus lié à la fraction

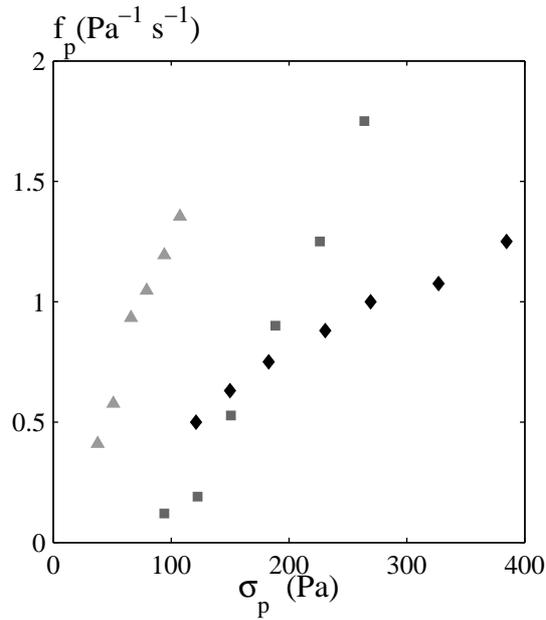


FIG. 4.32 – Analyse de la fluidité à la paroi  $f_p$  en fonction de la contrainte à la paroi  $\sigma_p$  pour toutes les fractions volumiques en huile étudiées :  $\phi = 0,72$  (▲),  $0,77$  (■) et  $0,82$  (◆)

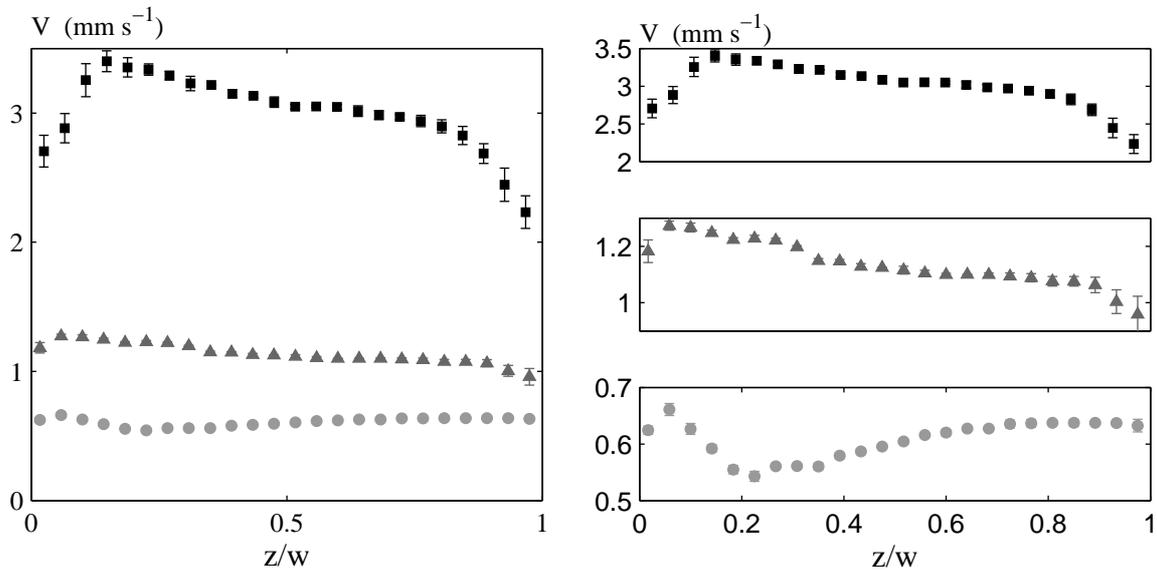


FIG. 4.33 – Profils de vitesse réalisés dans un capillaire de  $110 \mu\text{m}$  de large pour  $\phi = 0,82$ . Les pertes de charges appliquées sont :  $\Delta P = 500$  (●),  $750$  (▲) et  $1300$  mbar (■).

volumique étudiée : les même phénomènes ont été observés pour des fractions volumiques plus faibles.

Il semble donc que le phénomène observé soit propre à l'écoulement de cette émulsion sur des surfaces lisses. Est-ce lié à la « chimie » de cette émulsion ? Le tensioactif qui la stabilise est un tensioactif non ionique, comme pour les émulsion A et B, mais de formule chimique différente. Du TTAB a été ajouté pour stabiliser les trois émulsions. Est-ce lié à la taille des gouttelettes d'huile, leur diamètre moyen est deux fois plus faible que celui des émulsions A et B ? Est-ce lié à des fluctuations temporelles, dues peut être à un phénomène de « stick-slip » ?

Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous avons enregistré des images à deux positions  $z$  dans la canal ( $z = 4 \mu\text{m}$  et  $z = 50 \mu\text{m}$ , ie. proche de la paroi et au centre du capillaire) pendant 35 minutes. Un point des profils de vitesse présentés sur la figure 4.34, correspond à la vitesse moyenne calculée pour 30 couples d'image.

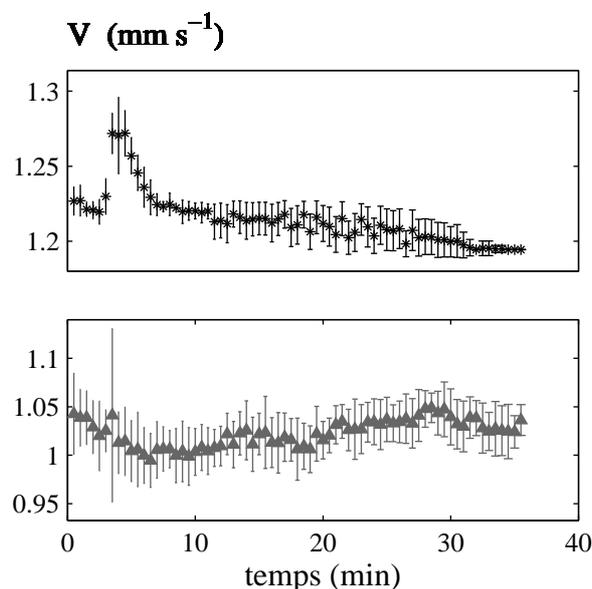


FIG. 4.34 – Évolution de la vitesse en fonction du temps pour deux positions dans le capillaire :  $z = 4 \mu\text{m}$  ( $\blacktriangle$ ) et  $z = 50 \mu\text{m}$  ( $\blacklozenge$ ).

Proche de la paroi du capillaire ( $z = 4 \mu\text{m}$ ), les fluctuations de vitesse sont faibles et nous n'observons pas de phénomène de stick-slip, sur la durée de l'expérience. Au centre du capillaire ( $z = 50 \mu\text{m}$ ), la vitesse augmente brutalement au bout de quelques minutes. Même si cette augmentation de la vitesse n'excède pas les 10%, cette expérience met en évidence des phénomènes « étranges » (dont on ignore la nature) qui perturbent l'écoulement jusqu'au centre du canal. Après 30 minutes, la vitesse semble tendre vers une valeur stable, pour laquelle les barres d'erreurs sont beaucoup plus faibles. Le phénomène que nous avons mis en évidence au centre du canal est aléatoire et non reproductible.

Nous n'avons pu réaliser aucun profil de vitesse pour cette émulsion pour des surfaces confinant l'écoulement lisses.

## 4.6 Conclusions

Nous avons mis en évidence des phénomènes non locaux dans l'écoulement de trois émulsions concentrées. Ces effets sont quantifiés par une longueur  $\xi$  caractéristique de la coopérativité de l'écoulement. Cette longueur augmente avec la fraction volumique en phase dispersée. La comparaison de  $\xi$  pour les trois émulsions étudiées nous permet de mettre en évidence l'influence de la taille de gouttelettes d'huile et de leur polydispersité sur la portée d'un évènement plastique.

Pour s'affranchir des différentes tailles de gouttelettes et de fraction volumique en huile critique  $\phi_c$ , nous avons tracé sur la figure 4.35 l'évolution de  $\xi/d$  en fonction de  $\phi - \phi_c$ . Les données expérimentales ne se regroupent pas sur une courbe unique.

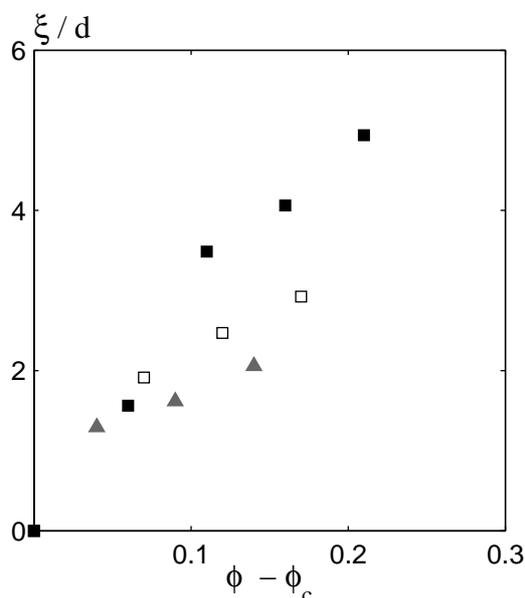


FIG. 4.35 – Longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement normalisée par le diamètre moyen des gouttelettes d'huile  $\xi/d$  en fonction de  $\phi - \phi_c$  pour les trois émulsions étudiées : émulsion A (■), B (□) et C (▲).

Pour un même diamètre de gouttelettes d'huile mais deux polydispersités différentes (20% ■ et 36% □), la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement n'est pas la même. Elle est plus faible pour une émulsion plus polydisperse, ce qui se comprend physiquement : les petites gouttes servent d'amortisseurs, ce qui diminue la portée d'un réarrangement. Donc  $\xi$  dépend de la polydispersité.

Mais  $\xi$  ne dépend pas que de la polydispersité : pour deux polydispersités identiques (36% □ et 38% ▲) mais des diamètres de gouttelettes différents, la valeur de  $\xi/d$  n'est pas identique, à  $\phi - \phi_c$  fixé. Pour une polydispersité donnée, nous ne pouvons pas quantifier la portée d'un réarrangement en terme de nombre de goutte.

## 4.7 Perspectives

Les gouttelettes d'huile, qui constituent la phase dispersée de nos émulsions, sont élastiques et déformables. Il y a-t-il des effets non locaux dans l'écoulement des systèmes durs et non déformables ?

Nous avons réalisé des profils de vitesse pour des colloïdes de polyméthylméthacrylate (PMMA) de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre, en solution dans un mélange de décaline et tétradécaline qui permet d'adapter les indices optiques et les densités des deux phases. Les profils de vitesse et les courbes de rhéologie locale sont présentés sur la figure 4.36.

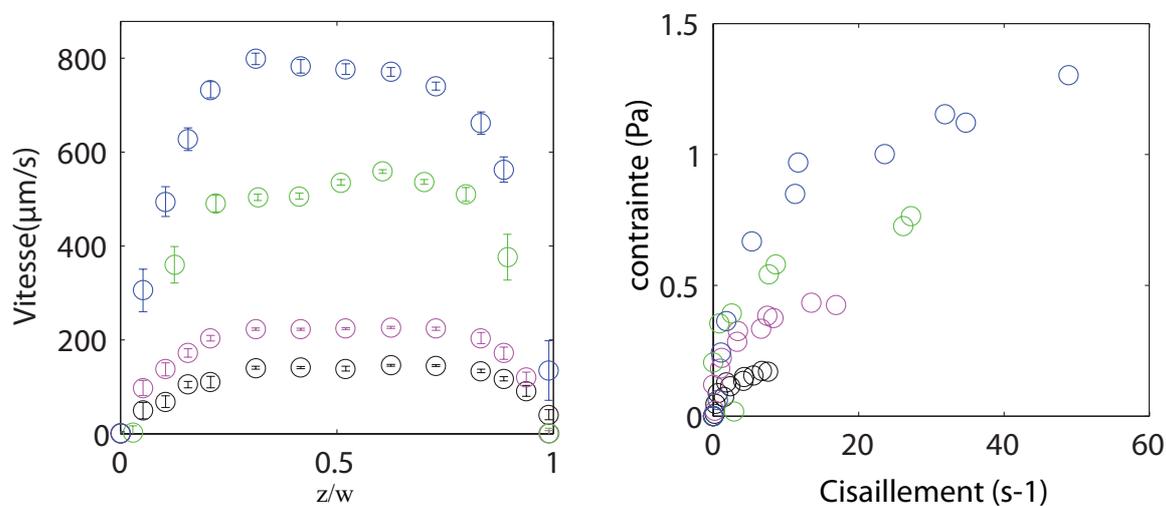


FIG. 4.36 – Profils de vitesse et courbes de rhéologie locale obtenus pour des colloïdes de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre pour différentes pertes de charge, de bas en haut : 2, 5, 10 et 15 mbar.

Les courbes de rhéologie déduites des profils de vitesse ne se superposent pas, elles s'étagent, comme pour les émulsions concentrées. Ces courbes ne constituent qu'une étude préliminaire, pour un confinement, un état de surface et une fraction en phase dispersée donnée. Il semble intéressant d'étudier plus en détail ce système.

# Conclusion et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons mis en évidence et étudié des effets non locaux dans l'écoulement d'émulsions concentrées en milieu confiné.

Pour mettre en évidence l'influence du confinement, nous avons étudié pour une fraction volumique en huile donnée,  $\phi = 0,75$ , l'écoulement de l'émulsion A dans deux dispositifs expérimentaux : une cellule de Couette avec un entrefer de 1,8 cm et un canal microfluidique de 250  $\mu\text{m}$  de large avec des surfaces rugueuses. Des mesures locales de profils de vitesse sont réalisées dans les deux géométries grâce à l'imagerie par résonance magnétique pour la première expérience et la vélocimétrie par suivi de particule pour le dispositif microfluidique.

Une équation rhéologique d'Herschel-Bulkley rend compte de l'écoulement de l'émulsion en cellule de Couette (géométrie non confinée) pour différentes vitesses de rotation, la transition entre l'état pâteux et l'état fluide est continue. Les mesures d'IRM nous ont permis également de faire des mesures locales de profils de concentration en gouttelettes d'huile en fonction de la position dans l'entrefer : la concentration en huile est homogène dans la cellule, aucun phénomène de migration de gouttelettes n'a été mis en évidence. Le comportement rhéologique de cette même émulsion en canal microfluidique est fonction de la perte de charge appliquée : une unique équation ne permet pas de décrire nos données expérimentales. Les courbes de rhéologie locale mesurées par le dispositif de vélocimétrie par suivi de particules s'étagent. Ces phénomènes ne sont dus ni à une mise en écoulement, ni à des changements structuraux de l'émulsion lorsqu'elle est cisailée, ni à des variations de la concentration en gouttelettes d'huile en fonction de la position dans le canal. Ils sont intrinsèques à l'écoulement d'une émulsion concentrée en milieu confiné.

Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes observés en microfluidique, nous avons diminué la largeur du canal dans lequel l'émulsion s'écoule. Pour les deux autres confinements étudiés, une équation rhéologique unique ne permet pas d'ajuster nos données expérimentales. Lorsque le confinement augmente, la forme des profils de vitesse s'arrondit, ce qui traduit une diminution de la contrainte seuil de l'émulsion. L'étude de cette même émulsion dans des puces dont les surfaces confinantes l'écoulement sont lisses, nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'état de surface : pour un confinement identique, des surfaces rugueuses fluidifient l'émulsion.

Dans le chapitre 4 nous avons proposé un modèle microscopique scalaire basé sur une

équation de diffusion de la fluidité  $f$  :

$$f(z) = f_{volume} + \xi^2 \frac{\partial^2 f(z)}{\partial^2 z}.$$

La fluidité est définie comme le ratio du taux de cisaillement par la contrainte, elle est proportionnelle au nombre de réarrangements se produisant par unité de temps. La fluidité de volume  $f_{volume}$  est mesurée dans une géométrie non confinée (typiquement cellule de Couette ou cône-plan). Les conditions aux limites nécessaires pour intégrer cette équation sont la vitesse de glissement et la fluidité à la paroi qui sont toutes les deux mesurées expérimentalement. Le seul paramètre ajustable de notre modèle est la longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement  $\xi$ .

L'analyse des conditions aux limites nous a permis de mettre en évidence une rhéologie de surface spécifique qui dépend de la rugosité des parois confinant l'écoulement : pour une émulsion et une fraction volumique en huile données, l'évolution de la fluidité à la paroi et de la vitesse de glissement ne dépend que de la nature des surfaces et non du confinement. Nous avons montré qu'une unique valeur de  $\xi$  permet d'ajuster tous nos profils de vitesse, pour une fraction volumique en huile donnée, indépendamment de la perte de charge, du confinement et de la rugosité des surfaces confinant l'écoulement.

Nous avons dans la suite de ce chapitre montré que les effets non locaux que nous observions étaient propres aux émulsions concentrées. Pour  $\phi < \phi_c$ , une équation rhéologique unique permet d'ajuster nos données expérimentales, aucun effet non local n'est observé (ie.  $\xi = 0$ ). La longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement augmente avec la fraction volumique en huile. Cette longueur est fondamentalement différente de celle qui caractérise les hétérogénéités dynamiques impliquées dans les fluctuations spontanées : ces hétérogénéités dynamiques présentent un maximum pour  $\phi = \phi_c$  [28, 68]. Ces résultats suggèrent que les mécanismes physiques impliqués dans l'écoulement de matériaux vitreux mous sont différents de ceux associés à la transition vitreuse.

Nous avons terminé cette étude par l'influence de deux paramètres : la polydispersité (émulsion B) et la taille des gouttelettes d'huile (émulsion C) sur ce paramètre. Lorsque l'émulsion est plus polydisperse, cette longueur est plus faible pour une fraction volumique en huile donnée. Les petites gouttes servent d'amortisseurs, freinant ainsi la propagation d'un réarrangement. Pour des gouttelettes d'huile deux fois plus petites (émulsion C), la valeur de  $\xi$  est plus faible. Pour une polydispersité donnée, les valeurs de  $\xi/d$  en fonction de la fraction volumique ne se regroupent pas sur une courbe unique. Le modèle proposé rend compte de tous les écoulements d'émulsions en milieu confiné que nous avons étudiés.

Ce travail nous a permis de mettre en évidence l'influence du confinement et de la rugosité des surfaces sur l'écoulement d'émulsions concentrées.

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence l'existence d'une longueur caractéristique de la coopérativité de l'écoulement. Il serait intéressant de filmer avec un microscope confocal rapide l'écoulement de l'émulsion afin de mettre en évidence expérimentalement la portée d'un réarrangement et de comparer cette portée à la valeur du coefficient  $\xi$ .

Parmi les perspectives de ce travail, nous pouvons citer l'étude d'autres systèmes : nous n'avons pas étudié au cours de ce travail les émulsions adhésives. Il serait intéressant de jouer sur la formulation afin de caractériser l'écoulement d'une émulsion floquée dans des microcanaux et voir comment la rupture des liens entre les gouttelettes va modifier ses propriétés rhéologiques.

Les expériences préliminaires que nous avons réalisées pour l'écoulement des systèmes durs (des suspensions de latex) en milieu confiné montrent que les courbes de rhéologie ne se superposent pas, ce qui laisse penser qu'il y a des effets non locaux. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour étudier l'influence du confinement, de la perte de charge et de la rugosité. Notre modèle permettra-t-il de rendre compte des résultats ?

Nous pouvons également penser à regarder l'importance des effets mis en évidence sur le dépôt d'une couche mince, pour des applications en cosmétique ou revêtement.



# Bibliographie

- [1] R. J. ADRIAN. « Twenty years of particle image velocimetry ». *Exp. Fluids*, 39(2) :159–169, 2005.
- [2] M. P. ARONSON et M. F. PETKO. « Highly Concentrated Water-In-Oil Emulsions - Influence of Electrolyte on Their Properties and Stability ». *J. Colloid Interface Sci.*, 159(1) :134–149, 1993.
- [3] H. A. BARNES. « A Review of the Slip (Wall Depletion) of Polymer-Solutions, Emulsions and Particle Suspensions in Viscometers - Its Cause, Character, and Cure ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 56(3) :221–251, 1995.
- [4] H. A. BARNES. « The yield stress - a review or 'πανταρχει' - everything flows? ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 81(1-2) :133–178, 1999.
- [5] L. BÉCU, P. GRONDIN, A. COLIN et S. MANNEVILLE. « How does a concentrated emulsion flow? Yielding, local rheology, and wall slip ». *Colloids and Surfaces A*, 263(1-3) :146–152, 2005.
- [6] L. BÉCU, S. MANNEVILLE et A. COLIN. « Yielding and flow in adhesive and nonadhesive concentrated emulsions ». *Phys. Rev. Lett.*, 96(13) :138302, 2006.
- [7] Lydiane BECU. « *Fluides complexes sous cisaillement : rhéologie locale, écoulement inhomogènes et dynamique spatio-temporelle* ». Thèse, Université Bordeaux 1, 2005.
- [8] L. BERTHIER, G. BIROLI, J-P. BOUCHAUD, L. CIPELLETTI, D. EL MASRI, D. L'HOTE, F. LADIEU et M. PIERNO. « Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition ». *Science*, 310(5755) :1797–1800, 2005.
- [9] V. BERTOLA, F. BERTRAND, H. TABUTEAU, D. BONN et P. COUSSOT. « Wall slip and yielding in pasty materials ». *J. Rheol.*, 47(5) :1211–1226, 2003.
- [10] Lydéric BOCQUET. « communication privée », 2008.
- [11] J-P. BOUCHAUD. « Weak Ergodicity Breaking and Aging in Disordered-Systems ». *J. Phys. I*, 2(9) :1705–1713, 1992.
- [12] M. M. BRITTON et P. T. CALLAGHAN. « Shear banding instability in wormlike micellar solutions ». *Eur. Phys. J. B*, 7(2) :237–249, 1999.
- [13] B. CABANE et S. HENON. *Liquides, solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin, 2007.
- [14] P. T. CALLAGHAN et Y. XIA. « Velocity and Diffusion Imaging in Dynamic Nmr Microscopy ». *J. Magn. Reson.*, 91(2) :326–352, 1991.

- [15] M. E. CATES et P. SOLLICH. « Tensorial constitutive models for disordered foams, dense emulsions, and other soft nonergodic materials ». *J. Rheol.*, 48(1) :193–207, 2004.
- [16] M. E. CATES, J. P. WITTMER, J-P. BOUCHAUD et P. CLAUDIN. « Jamming, force chains, and fragile matter ». *Phys. Rev. Lett.*, 81(9) :1841–1844, 1998.
- [17] P. COUSSOT et C. ANCEY. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. EDP sciences, 1999.
- [18] P. COUSSOT, Q. D. NGUYEN, H. T. HUYNH et D. BONN. « Avalanche behavior in yield stress fluids ». *Phys. Rev. Lett.*, 88(17) :175501, 2002.
- [19] P. COUSSOT, J. S. RAYNAUD, F. BERTRAND, P. MOUCHERONT, J. P. GUILBAUD, H. T. HUYNH, S. JARNY et D. LESUEUR. « Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials ». *Phys. Rev. Lett.*, 88(21) :218301, 2002.
- [20] F. Da CRUZ, F. CHEVOIR, D. BONN et P. COUSSOT. « Viscosity bifurcation in granular materials, foams, and emulsions ». *Phys. Rev. E*, 66(5) :051305, 2002.
- [21] O. DAUCHOT, G. MARTY et G. BIROLI. « Dynamical heterogeneity close to the jamming transition in a sheared granular material ». *Phys. Rev. Lett.*, 95(26) :265701, 2005.
- [22] G. DEGRE, P. JOSEPH, P. TABELING, S. LEROUGE, M. CLOÎTRE et A. AJDARI. « Rheology of complex fluids by particle image velocimetry in microchannels ». *Appl. Phys. Lett.*, 89(2) :024104, 2006.
- [23] Guillaume DEGRÉ. « *Étude microfluidique de phénomènes sous écoulement : rhéologie de fluides complexes et agrégation de particules paramagnétiques* ». Thèse, Université Paris 6, 2008.
- [24] C. DÉREC, A. AJDARI et F. LEQUEUX. « Rheology and aging : A simple approach ». *Eur. Phys. J. E*, 4(3) :355–361, 2001.
- [25] D. C. DUFFY, J. C. McDONALD, O. J. A. SCHUELLER et G. M. WHITESIDES. « Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane) ». *Anal. Chem.*, 70(23) :4974–4984, 1998.
- [26] E. FISCHER et P. T. CALLAGHAN. « Shear banding and the isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles ». *Phys. Rev. E*, 6401(1) :011501, 2001.
- [27] P. G. De GENNES, F. BROCHARD-WYART et D. QUÉRE. *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*. Belin, 2002.
- [28] Daniel I. GOLDMAN et Harry L. SWINNEY. « Signatures of glass formation in a fluidized bed of hard spheres ». *Phys. Rev. Lett.*, 96(14) :145702, 2006.
- [29] J. GOTZ et K. ZICK. « Local velocity and concentration of the single components in water/oil mixtures monitored by means of MRI flow experiments in steady tube flow ». *Chem. Eng. Technol.*, 26(1) :59, 2003.
- [30] J. GOYON, A. COLIN, G. OVARLEZ, A. AJDARI et L. BOCQUET. « Spatial cooperativity in soft glassy flows ». *Nature*, 454(7200) :84–87, 2008.

- [31] P. GUILLOT, P. PANIZZA, J-B. SALMON, M. JOANICOT, A. COLIN, C. H. BRUNEAU et T. COLIN. « Viscosimeter on a microfluidic chip ». *Langmuir*, 22(14) :6438–6445, 2006.
- [32] A. D. HANLON, S. J. GIBBS, L. D. HALL, D. E. HAYCOCK, W. J. FRITH et S. ABLETT. « Rapid MRI and velocimetry of cylindrical Couette flow ». *Magn. Reson. Imaging*, 16(8) :953–961, 1998.
- [33] P. HÉBRAUD et F. LEQUEUX. « Mode-coupling theory for the pasty rheology of soft glassy materials ». *Phys. Rev. Lett.*, 81(14) :2934–2937, 1998.
- [34] P. HÉBRAUD, F. LEQUEUX, J. P. MUNCH et D. J. PINE. « Yielding and rearrangements in disordered emulsions ». *Phys. Rev. Lett.*, 78(24) :4657–4660, 1997.
- [35] W. M. HOLMES, M. R. LOPEZ-GONZALEZ et P. T. CALLAGHAN. « Fluctuations in shear-banded flow seen by NMR velocimetry ». *Europhys. Lett.*, 64(2) :274–280, 2003.
- [36] N. JAGER-LEZER, J. F. TRANCHANT, V. ALARD, C. VU, P. C. TCHORELOFF et J. L. GROSSIORD. « Rheological analysis of highly concentrated w/o emulsions ». *Rheol. Acta*, 37(2) :129–138, 1998.
- [37] P. JOSEPH et P. TABELING. « Direct measurement of the apparent slip length ». *Phys. Rev. E*, 71(3) :035303, 2005.
- [38] A. S. KEYS, A. R. ABATE, S. C. GLOTZER et D. J. DURIAN. « Measurement of growing dynamical length scales and prediction of the jamming transition in a granular material ». *Nature Phys.*, 3(4) :260–264, 2007.
- [39] R. G. LARSON. *The structure and rheology of complex fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [40] M. LENOBLE, P. SNABRE et B. POULIGNY. « The flow of a very concentrated slurry in a parallel-plate device : Influence of gravity ». *Phys. Fluids*, 17(7), 2005.
- [41] A. J. LIU et S. R. NAGEL. « Jamming is not just cool any more ». *Nature*, 396(6706) :21–22, 1998.
- [42] S. MANNEVILLE, L. BÉCU et A. COLIN. « High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids ». *Eur. Phys. J. AP*, 28(3) :361–373, 2004.
- [43] S. MANNEVILLE, L. BÉCU, P. GRONDIN et A. COLIN. « High-frequency ultrasonic imaging : A spatio-temporal approach of rheology ». *Colloids and Surfaces A*, 270 :195–204, 2005.
- [44] T. G. MASON et J. BIBETTE. « Emulsification in viscoelastic media ». *Phys. Rev. Lett.*, 77(16) :3481–3484, 1996.
- [45] T. G. MASON et J. BIBETTE. « Shear rupturing of droplets in complex fluids ». *Langmuir*, 13(17) :4600–4613, 1997.
- [46] T. G. MASON, J. BIBETTE et D. A. WEITZ. « Elasticity of Compressed Emulsions ». *Phys. Rev. Lett.*, 75(10) :2051–2054, 1995.
- [47] T. G. MASON, J. BIBETTE et D. A. WEITZ. « Yielding and flow of monodisperse emulsions ». *J. Colloid Interface Sci.*, 179(2) :439–448, 1996.

- [48] C. MASSELON, J-B. SALMON et A. COLIN. « Nonlocal effects in flows of wormlike micellar solutions ». *Phys. Rev. Lett.*, 1(3) :038301, 2008.
- [49] S. P. MEEKER, R. T. BONNECAZE et M. CLOÏTRE. « Slip and flow in pastes of soft particles : Direct observation and rheology ». *J. Rheol.*, 48(6) :1295–1320, 2004.
- [50] S. P. MEEKER, R. T. BONNECAZE et M. CLOÏTRE. « Slip and flow in soft particle pastes ». *Phys. Rev. Lett.*, 92(19) :198302, 2004.
- [51] G. OVARLEZ, F. BERTRAND et S. RODTS. « Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging ». *J. Rheol.*, 50(3) :259–292, 2006.
- [52] G. OVARLEZ, S. RODTS, A. RAGOULLIAUX, P. COUSSOT, J. GOYON et A. COLIN. « Wide gap Couette flows of dense emulsions : Local concentration measurements, and comparison between macroscopic and local constitutive law measurements through magnetic resonance imaging ». *Phys. Rev. E*, 78 :036307, 2008.
- [53] G. PICARD, A. AJDARI, L. BOCQUET et F. LEQUEUX. « Simple model for heterogeneous flows of yield stress fluids ». *Phys. Rev. E*, 66(5) :051501, 2002.
- [54] Guillemette PICARD. « *Hétérogénéité de l'écoulement de fluides à seuil : approche phénoménologique et modélisation élastoplastique* ». Thèse, Université de Paris VII, 2008.
- [55] H. M. PRINCEN. « Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions .1. Elastic Properties and Yield Stress of A Cylindrical Model System ». *J. Colloid Interface Sci.*, 91(1) :160–175, 1983.
- [56] A. RAGOULLIAUX, B. HERZHAFT, F. BERTRAND et P. COUSSOT. « Flow instability and shear localization in a drilling mud ». *Rheol. Acta*, 46(2) :261–271, 2006.
- [57] A. RAGOULLIAUX, G. OVARLEZ, N. SHAHIDZADEH-BONN, B. HERZHAFT, T. PALERMO et P. COUSSOT. « Transition from a simple yield-stress fluid to a thixotropic material ». *Phys. Rev. E*, 76, 2007.
- [58] S. RODTS, F. BERTRAND, S. JARNY, P. POUILLAIN et P. MOUCHERONT. « Recent developments in MRI applications to rheology and fluid mechanics ». *C. R. Chim.*, 7(3-4) :275–282, 2004.
- [59] J-B. SALMON, A. AJDARI, P. TABELING, L. SERVANT, D. TALAGA et M. JOANICOT. « In situ Raman imaging of interdiffusion in a microchannel ». *Appl. Phys. Lett.*, 86(9), 2005.
- [60] J-B. SALMON, L. BÉCU, S. MANNEVILLE et A. COLIN. « Towards local rheology of emulsions under Couette flow using Dynamic Light Scattering ». *Eur. Phys. J. E*, 10(3) :209–221, 2003.
- [61] J-B. SALMON, A. COLIN et D. ROUX. « Dynamical behavior of a complex fluid near an out-of-equilibrium transition : Approaching simple rheological chaos ». *Phys. Rev. E*, 66(3) :031505, 2002.

- [62] J. G. SANTIAGO, S. T. WERELEY, C. D. MEINHART, D. J. BEEBE et R. J. ADRIAN. « A particle image velocimetry system for microfluidics ». *Exp. Fluids*, 25(4) :316–319, 1998.
- [63] F. SARRAZIN, J-B. SALMON, D. TALAGA et L. SERVANT. « Chemical reaction imaging within microfluidic devices using confocal Raman spectroscopy : The case of water and deuterium oxide as a model system ». *Anal. Chem.*, 80(5) :1689–1695, 2008.
- [64] P. SCHALL, D. A. WEITZ et F. SPAEPEN. « Structural rearrangements that govern flow in colloidal glasses ». *Science*, 318(5858) :1895–1899, 2007.
- [65] P. SOLLICH. « Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials ». *Phys. Rev. E*, 58(1) :738–759, 1998.
- [66] P. SOLLICH, F. LEQUEUX, P. HÉBRAUD et M. E. CATES. « Rheology of soft glassy materials ». *Phys. Rev. Lett.*, 78(10) :2020–2023, 1997.
- [67] L. TAISNE, P. WALSTRA et B. CABANE. « Transfer of oil between emulsion droplets ». *J. Colloid Interface Sci.*, 184(2) :378–390, 1996.
- [68] E. R. WEEKS, J. C. CROCKER, A. C. LEVITT, A. SCHOFIELD et D. A. WEITZ. « Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition ». *Science*, 287(5453) :627–631, 2000.



# Annexe A

## Mesures locales en cellule de Couette pour différentes émulsions

Dans cette annexe, nous allons présenter, sous la forme d'un article, les travaux expérimentaux consacrés à des mesures locales en cellule de Couette pour différentes émulsions [52].

Il a été montré récemment par des mesures locales que l'écoulement d'émulsions concentrées ne pouvait pas être décrit par une équation rhéologique unique [6, 30, 60]. Trois raisons peuvent expliquer ces phénomènes : la thixotropie, des effets non locaux ou de la migration induite par le cisaillement. Nous allons nous intéresser dans ce travail à l'étude de la migration pour des émulsions concentrées.

Pour des suspensions denses de particules colloïdales, la migration a été observée dans différentes géométries. En cellule de Couette, la conséquence de ce phénomène est l'accumulation de particules au voisinage du stator. Il a été montré récemment [51] que pour des suspensions très denses ( $> 60\%$ ), la migration était quasi instantanée. La migration de particules déformables, en particulier de gouttes, a été beaucoup moins étudiée.

Dans ce travail, nous avons étudié l'écoulement de différentes émulsions en cellule de Couette avec un large entrefer. Il s'agit du même dispositif expérimental que celui présenté dans la partie expérimentale de ce manuscrit. L'utilisation d'une géométrie non confinée nous permet de nous affranchir des effets non locaux mis en évidence dans des dispositifs microfluidiques.

Grâce aux mesures d'imagerie par résonance magnétique, nous avons pu déterminer les profils de vitesse pour chacune de ces émulsions ainsi que les profils de concentration en phase dispersée. À partir des profils de vitesse, nous avons accès aux courbes de rhéologie locales.

Nous avons étudié 5 émulsions dont les caractéristiques sont :

- $d = 0,3 \mu\text{m}$ , adhésive,  $\phi = 0,73$  (même composition que celle étudiée par Bécu et collaborateurs [6])

- $d = 1 \mu\text{m}$ , non adhésive,  $\phi = 0,75$
- $d = 6,5 \mu\text{m}$ , non adhésive,  $\phi = 0,75$  (même émulsion que celle que nous avons étudié dans le chapitre 3 de ce manuscrit, émulsion A)
- $d = 6,5 \mu\text{m}$ , adhésive,  $\phi = 0,75$
- $d = 40 \mu\text{m}$ , non adhésive,  $\phi = 0,88$ .

Le principal résultat que nous avons obtenu concerne les profils de concentration : aucun phénomène de migration n'est observé. Toutes les émulsions restent homogènes après un long cisaillement. Si l'on considère que les mécanismes impliqués dans la migration de gouttes est le même que celui pour des particules rigides, nous aurions dû observer de la migration pour trois des émulsions :  $d = 6,5 \mu\text{m}$  non adhésive,  $d = 6,5 \mu\text{m}$  adhésive et  $d = 40 \mu\text{m}$  non adhésive. Nous pouvons donc conclure que si des phénomènes de migration ont lieu dans les émulsions concentrées, ils sont beaucoup plus lents que pour des systèmes denses de particules rigides.

Lors de ce travail, nous avons aussi mesuré des profils de vitesse et des lois constitutives. Les profils de vitesse pour toutes les émulsions sont stationnaires très rapidement et le restent pendant des heures, ce qui confirme l'absence de migration. La plus petite des émulsions a un comportement singulier : pour des vitesses faibles, inférieures à  $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (ie. pour des vitesses de rotation du cylindre interne inférieures à 50 tours·min<sup>-1</sup>), les profils de vitesse présentent une rupture de pente. À partir de ce point, l'émulsion s'écoule plus lentement. Ces résultats font penser à ceux obtenus par Bécu [6] et Ragouilliaux [56, 57] pour des émulsions adhésives.

Pour les émulsions dont le diamètre moyen des gouttelettes est de 1 et  $6,5 \mu\text{m}$ , nous obtenons une courbe rhéologique unique, qui peut être décrite par une équation d'Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + A \dot{\gamma}^{0,5}$ . Pour la  $0,3 \mu\text{m}$  adhésive, les premiers points de la courbe de rhéologie, correspondant aux premiers profils de vitesse, ne se superposent pas aux autres points. Les points obtenus pour des vitesses de rotation du cylindre interne plus importantes se regroupent sur une courbe unique. Ce phénomène n'a pas été observé pour l'autre émulsion adhésive ( $6,5 \mu\text{m}$ ).

Une interprétation possible de ce phénomène pourrait être liée à la force d'adhésion : une adhésion importante pourrait induire un comportement discontinu tandis qu'une adhésion faible conduirait quant à elle à un comportement continu.

# Wide-gap Couette flows of dense emulsions: Local concentration measurements, and comparison between macroscopic and local constitutive law measurements through magnetic resonance imaging

G. Ovarlez,<sup>1</sup> S. Rodts,<sup>1</sup> A. Ragouilliaux,<sup>1</sup> P. Coussot,<sup>1</sup> J. Goyon,<sup>2</sup> and A. Colin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université Paris Est-Institut Navier, LMSGC (LCPC-ENPC-CNRS) 2, allée Kepler, 77420 Champs-sur-Marne, France

<sup>2</sup>LOF, Université Bordeaux I, UMR CNRS-Rhodia-Bordeaux I 5258, 33608 Pessac cedex, France

(Received 20 May 2008; published 10 September 2008)

Flows of dense emulsions show many complex features among which long range nonlocal effects pose a problem for macroscopic characterization. In order to get around this problem, we study the flows of several dense emulsions, with droplet size ranging from 0.3 to 40  $\mu\text{m}$ , in a wide-gap Couette geometry. We couple macroscopic rheometric experiments and local velocity measurements through magnetic resonance imaging (MRI) techniques. As concentration heterogeneities are expected in the wide-gap Couette flows of multiphase materials, we also designed a method to measure the local droplet concentration in emulsions with a MRI device. In contrast to dense suspensions of rigid particles where very fast migration occurs under shear in wide-gap Couette flows, we show that no migration takes place in dense emulsions even for strains as large as 100 000 in our systems. As a result of the absence of migration and of finite size effect, we are able to determine very precisely the local rheological behavior of several dense emulsions. As the materials are homogeneous, this behavior can also be inferred from purely macroscopic measurements. We thus suggest that properly analyzed purely macroscopic measurements in a wide-gap Couette geometry can be used as a tool to study the local constitutive laws of dense emulsions. All behaviors are basically consistent with Herschel-Bulkley laws of index 0.5. The existence of a constitutive law accounting for all flows contrasts with previous results obtained within a microchannel by Goyon *et al.* [Nature (London) **454**, 84 (2008)]; the use of a wide-gap Couette geometry is likely to prevent here from nonlocal finite size effects; it also contrasts with the observations of Bécu *et al.* [Phys. Rev. Lett. **96**, 138302 (2006)]. We also evidence the existence of discrepancies between a perfect Herschel-Bulkley behavior and the observed local behavior at the approach of the yield stress due to slow shear flows below the apparent yield stress in the case of a strongly adhesive emulsion.

DOI: [10.1103/PhysRevE.78.036307](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.036307)

PACS number(s): 47.57.Bc, 83.80.Iz, 47.55.-t

## I. INTRODUCTION

Emulsions are mixtures of two immiscible fluids consisting of droplets of one phase dispersed into the other, stabilized against coalescence by surfactant. At low droplets volume fraction, the emulsions have basically a Newtonian behavior [1]. When the volume fraction of the dispersed phase is increased, droplets come into contact. If a small stress is applied to a dense emulsion, the interfaces between the droplets can be strained to store surface energy; it results in an elastic response [1]. Above a yield stress, they flow as a result of droplets rearrangements [1]. The flow behavior of dense emulsions can be measured in classical rheological experiments, and seems to be well represented by a Herschel-Bulkley model  $\tau(\dot{\gamma}) = \tau_c + \eta_{HB} \dot{\gamma}^n$ ; in monodisperse emulsions, the exponent  $n$  has been found to vary between 2/3 and 1/2 for volume fractions varying between 0.58 and 0.65 [2]. At first glance, dense emulsions behavior thus seems to be well understood and modeled.

However, it has been shown recently that the behavior of dense emulsions [3–5], and more generally of pasty materials [6,7], may be much more complex than what can be inferred from simple rheometric experiments, particularly at the approach of the yield stress. The reason is that the flow behavior of materials is usually studied in viscosimetric flows [6], in which one measures macroscopic quantities [a torque  $T(\Omega)$  vs a rotational velocity  $\Omega$ ]. A constitutive law relating the shear stress  $\tau(\dot{\gamma})$  to the shear rate  $\dot{\gamma}$  in any flow can then

be derived easily from these macroscopic measurements provided that the flow is homogeneous. However, in complex fluids, this last requirement may not be fulfilled as the flow may be localized, as observed in many pasty materials [3,6,8–12], even in the cone-and-plate geometry [8]. Another problem of importance, that can complicate the analysis of the rheological data, is the existence of slippage of dense emulsions at the walls [4,5,13] even with slightly roughened walls [4].

These problems can be gotten-around by coupling macroscopic torque measurements and local measurements of the shear rate, e.g., through magnetic resonance imaging (MRI) techniques [9], optical methods [5] or sound methods [3], in order to account for these heterogeneities and to get a proper constitutive law. Local measurements in dense emulsions have recently yielded surprising results [3–5]: in some emulsions, it is impossible to find a single constitutive law compatible with all flows. The constitutive law of the material then seems to depend on the velocity at the inner cylinder in a Couette cell [3,5] or the pressure gradient in a Poiseuille cell [4]. Three main reasons have been evoked to explain the apparent absence of a constitutive law: thixotropy, nonlocal effects, and shear-induced migration of the droplets.

Thixotropy may be a cause from the apparent absence of a constitutive law. Long times may indeed be needed to reach a steady state. When the measurements are not performed in this steady state, it may then leave the idea that different laws are required to describe the flow of the sample.

Such long times to reach a steady state have been evidenced in some experiments dealing with highly adhesive emulsion [3,11,14]. Importantly, Bécu *et al.* [3], although they claim to have reached a steady state, were unable to account for the flows of their adhesive emulsion with a single constitutive law. Note that we will study again the emulsion of Bécu *et al.* [3] in this paper.

The apparent absence of a single local constitutive law may also be the signature of nonlocal phenomena. Picard *et al.* [15] have actually proposed a nonlocal model to describe the flows of jammed materials (and thus dense emulsions), based upon the cooperativity of the flow. In these systems, flow occurs via a succession of elastic deformation and irreversible plastic events. These localized plastic events induce a relaxation of the stress on the whole system. Their zone of influence is quantified by a length  $\xi$ . In the presence of high stress gradient or in the vicinity of a surface, this process creates nonlocal effects: indeed, in these situations, the rate of rearrangements of the neighboring fluid differs from what would be the bulk rearrangement rate. As a consequence, these effects affect drastically the rheological behavior when  $\xi$  is comparable to the size of the confinement. Such behavior has been recently pointed out by Goyon *et al.* [4]. From experimental data, the authors show that the cooperativity length  $\xi$  is zero below the jamming concentration  $\phi_m$  and is typically a few oil droplet diameters above  $\phi_m$ . Using a wide gap should then prevent us from being sensitive to these nonlocal effects. We will check this feature by studying the flows of the Goyon *et al.* [4] emulsion in this paper.

Particle migration may also be a cause for the apparent lack of a local constitutive law [12]. In multiphase materials, wide-gap Couette flows are indeed known to lead to concentration heterogeneities due to shear-induced migration of the dispersed elements toward the low shear zones. The migration of deformable particles, and particularly drops, has been much less studied than the one of rigid particles. Single droplets have been found to migrate away from the rigid walls in any shear flow, due to asymmetric flows around deformed droplets [16]. This leads to an equilibrium position somewhere between the walls, exactly at the center of the gap in the case of a narrow-gap Couette geometry, nearer from the inner cylinder in the case of a wide-gap Couette geometry [17]. When dealing with a dilute emulsion, it has been observed, in contrast with dilute suspensions of rigid particles, that the equilibrium distribution of droplets is parabolic around a position that is near the equilibrium position of single droplets [17–19]. The theoretical explanation is that all particles would tend to accumulate at the same equilibrium position between the walls, but their distribution is broadened by their binary collisions (this second process may be modeled as it is for rigid particles). Only rather dilute emulsions (up to 10% of droplets) have been studied so far, and nothing is known about what happens for higher droplet concentrations. In this case, one would expect the wall effect on the droplet migration to be negligible compared to the effect of the interactions between droplets; then, one would expect migration to produce the same effects as in suspensions, with the same kinetics as it has basically the same physical origin. We can thus expect that relevant information for migration in dense emulsions can be found in the litera-

ture dealing with suspensions of rigid particles. In suspensions of noncolloidal rigid particles, migration has been observed in many situations: wide-gap Couette flows [12,20–23], parallel-plate flows [24], pipe flows [25,26]. In wide-gap Couette flows, the consequence of migration is an excess of particles near the outer cylinder. Migration is related to the shear-induced diffusion of particles [22,23]: the gradients in shear rate that exist in all but the cone and plate geometry generate a particle flux toward the low shear zones (the outer cylinder in the case of the Couette geometry), which is counterbalanced by a particle flux due to viscosity gradients. In an alternative model [27,28], particle fluxes counterbalance the gradients in normal stresses. Most experiments [20,21,23] observe that migration in suspensions of volume fraction up to 55% is rather slow, in accordance with its diffusive origin. However, it was recently found in a Couette geometry that in the case of very dense suspensions (up to 60%), which exhibit an apparent yield stress, migration is almost instantaneous [12] (it lasts for a few revolutions) so that it may be unavoidable. A reason for this very fast kinetics may be that particles are closely packed together: any shear may then push the particles toward the outer cylinder with an instantaneous long range effect on the particle concentration. Migration may then be expected to be very fast for dense emulsions exhibiting a yield stress, i.e., in which droplets are in contact as the particles in the very dense suspensions of [12].

In this paper, we address the questions of the existence and the determination of a local constitutive law for the flows of dense emulsions. In this aim, we use a wide-gap Couette cell to avoid nonlocal effects, and we study in detail the question of shear-induced droplet migration in these systems. We also take care of performing our experiments in a steady state. We propose to couple macroscopic measurements and local measurements of concentration and velocity through MRI techniques during the wide-gap Couette flows of dense emulsions. A method designed to measure the local droplet concentration in emulsions is developed, and we seek the occurrence of migration on many formulations. Local measurements of the constitutive law are then compared to purely macroscopic measurements.

In Sec. II, we present the materials and the experimental setup. We present the concentration profiles obtained on all materials after long-time experiments in Sec. III A. The velocity profiles are shown in Sec. III B. The macroscopic rheometrical measurements are displayed in Sec. III C, and a purely macroscopic determination of the constitutive law is presented. The results are analyzed in Sec. III D: we determine locally the constitutive law of the material from the velocity profiles, and we compare macroscopic and local measurements of the constitutive law.

## II. MATERIALS AND METHODS

### A. Emulsions

As the time scale for the occurrence of migration is *a priori* very sensitive to the droplet size  $R$  (if a diffusive process is involved, it should scale as  $1/R^2$ ), we study dense emulsions of four different sizes: 0.3, 1, 6.5, and 40  $\mu\text{m}$ .

Moreover, as problems in defining a local constitutive law seem to be linked to the adhesion properties of the droplets [3], we took care of formulating adhesive and nonadhesive emulsions. Note in particular that we study the emulsions of Bécu *et al.* [3] and Goyon *et al.* [4], which posed problems in defining a single local constitutive law accounting for all their flows.

The 0.3  $\mu\text{m}$  emulsion is the adhesive emulsion of Bécu *et al.* [3]; nearly monodisperse oil in water emulsions are prepared by shearing a crude polydisperse emulsion, composed of castor oil droplets in water stabilized by sodium dodecyl sulfate (SDS), within a narrow gap of 100  $\mu\text{m}$  [29]. The surfactant concentration within the aqueous phase is set to 8 wt %, which leads to an adhesive emulsion [3]. The oil volume fraction is 73%, and the droplet mean diameter is 0.3  $\mu\text{m}$  with a polydispersity of about 20%, which is enough to prevent crystallization.

The 1- $\mu\text{m}$  emulsion is a nonadhesive emulsion. The preparation of the sample is the same as the one used to get the adhesive 0.3- $\mu\text{m}$  emulsion. It is composed of silicone oil in water stabilized by sodium dodecyl sulfate (SDS). The surfactant concentration within the aqueous phase is set to 8.5%. The viscosity of the oil is 1 Pa s and the oil volume fraction is 75%.

We prepared adhesive and nonadhesive oil in water emulsions, of 6.5- $\mu\text{m}$  mean diameter with a polydispersity of about 20%. These emulsions are composed of silicone droplets in a mixture of glycerine and water (50 wt % glycerine, 50 wt % water) stabilized by Brij and trimethyl tetradecyl ammonium bromide, sheared in a narrow-gap Couette cell. The trimethyl tetradecyl concentration within the aqueous phase is set to 1 or 6.5 wt %, which leads to respectively adhesive and non-adhesive emulsions. The oil viscosity is 1 Pa s. The oil volume fraction is 75% in all cases. Note that the nonadhesive 6.5- $\mu\text{m}$  emulsion is the same as in Goyon *et al.* [4]. Note that the use of glycerol in the continuous phase prevents us from obtaining accurate concentration measurements with the method developed below. Only qualitative results can be inferred from the measurements: in particular, if the intensity profiles are unchanged after a flow, it means that there is no migration.

We finally studied a large droplet brine in oil nonadhesive emulsion, of 40- $\mu\text{m}$  mean diameter with a polydispersity of about 50%, at an 88% concentration. The emulsion is prepared by progressively adding the brine (solution of  $\text{CaCl}_2$  at 300 g/l in water) in an oil-surfactant solution [HDF 2000 (total solvent)+sorbitan monooleate at 2%] under a controlled high shear with a Silverson LART mixer.

## B. Rheological measurements

### 1. Display

We carried out experiments with a velocity controlled “magnetic resonance imaging (MRI) rheometer.” Experiments are performed within a wide-gap Couette geometry (inner cylinder radius  $R_i=4.1$  cm, outer cylinder radius  $R_o=6$  cm, height  $H=11$  cm). In order to avoid slip at the walls, sandpaper is glued on the walls. Rheometric measurements are performed with a commercial rheometer (Bohlin C-VOR

200) that imposes either the torque or the rotational velocity (with a torque feedback). The whole geometry is inserted in a 0.5-T vertical MRI spectrometer (24/80 DBX by Bruker). The MRI measurements allow us to get the local orthoradial velocity and the local droplet concentration of the material anywhere in the gap, with a radial resolution of 0.5 mm. For details on the MRI sequence devoted to measure the local velocity and its application to rheology, see [12,30]. A method devoted to obtain the local droplet concentration was developed specifically for this study and is presented hereafter.

### 2. Concentration measurements

Proton NMR relies on the properties of hydrogen nuclei, which bear a magnetic dipole. In a NMR experiment, the sample is put inside a strong, static, and (as far as possible) homogeneous field  $\vec{B}_0$ . The magnetization of hydrogen nuclei then tends to align along the static field. The sample develops a nonzero magnetization density  $m_o(\vec{r})$  which follows the Curie law:

$$m_o(\vec{r}) = \rho_H(\vec{r}) B_0 \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4k_B T}, \quad (1)$$

where  $\rho_H$  is the hydrogen density at position  $\vec{r}$ ,  $\gamma$  is the gyromagnetic ratio of hydrogen nuclei,  $\hbar$  is the Planck constant,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the sample temperature.  $\rho_H$  can be easily computed for any sample from its chemical formula and its density.

When put out of equilibrium, magnetization of liquids often develops a threefold dynamic behavior combining a precession motion around the permanent field of the magnet, and two relaxation processes: a monoexponential decay of transverse components of  $\vec{m}_o(\vec{r})$  with a characteristic time  $T_2$ , and a monoexponential relaxation of the longitudinal component of  $\vec{m}_o(\vec{r})$  towards its equilibrium value, with a characteristic time  $T_1$ . Nuclear magnetic resonance technique consists of a series of magnetization manipulation and measurements by means of an externally applied additional magnetic field, aiming at getting information about physico-chemical properties of the sample. The magnetic resonance imaging extension of NMR permits us to get, as far as possible, a space resolved view of the local magnetization density, and can make such analysis local and nonperturbative.

Because of signal-to-noise ratio limitations, the space resolution of MRI facilities for imaging purposes can never be much better than about one-hundredth of the size of the experimental setup, that is 1 mm in our working conditions, which is much too big to resolve independent droplets. Measuring the water to oil ratio in a sample then requires us to have a way to distinguish oil and water magnetization inside a single pixel of a MRI image.

Up to now, three main discrimination routes were already reported in emulsion literature. The first one relies on the so-called chemical shift difference between water and oil. Actually, the exact precession frequency around the permanent field is closely related to the direct chemical neighborhood of hydrogen atoms. Because all hydrogen nuclei of water are linked to oxygen atoms, and most of the hydrogens

in oily material are linked either to carbon or silicium atoms, water and oil magnetization always exhibits two different precession frequency. This chemical shift is quite small (about 4–4.5 ppm relative difference, whenever carbon or silicon oils are used). Nevertheless, this shift can be accurately observed provided that  $\vec{B}_0$  inhomogeneities across the sample have a much smaller amplitude than 4.5 ppm of the mean  $B_0$  value (e.g., see the spectrum by Götz and Zick [31]). Indeed, the precession frequency is also proportional to local  $\vec{B}_0$  intensity, and one should avoid confusion between the original chemical shift and any spurious one originating from field heterogeneities. Homogeneity constraints can be met when the fluid is embedded in a container with a simple shape. Reported studies making use of the chemical shift contrast then often deal with emulsions that are contained in a simple beaker, or even a cylindrical pipe displayed parallel to  $\vec{B}_0$ . Quite early results deal with the use of chemical shift imaging (CSI) for a quantitative assessment of oil and fat content in food emulsions [32], or the separation of oil and water components of an emulsion during a filtration process [33]. More recently, Götz and Zick [31] and Hollingsworth and Johns [17] managed to carry out quite well resolved local measurements of water and oil concentrations and/or velocities in model suspensions flowing through a pipe in a laminar regime. Unfortunately, the chemical shift contrast can hardly be transposed in the case of a Couette cell. The geometry is indeed more complex and involves edges between materials with different magnetic susceptibilities, prone to generate strong local field distortions. CSI applications to Couette flow are thus more difficult and actually quite rare. For instance, D'Avila *et al.* [34], who studied the mixing process of oil and water in a horizontal Couette-like device, reported quite long measuring times and only poorly resolved pictures.

A second way to discriminate between water and oil in an emulsion relies on  $T_1$  relaxation time.  $T_1$  (as well as  $T_2$ ) indeed strongly depends on a wide set of parameters, such as fluid composition, diffusion coefficient, temperature, or the presence of dissolved species. In water and oil, they usually turn out to be quite different. For instance, in our working conditions (0.5-T magnetic field)  $T_1$  and  $T_2$  usually range between 2 and 3 s in bulk water (depending on water origin and dissolved minerals), while many carbonated and silicon oils exhibit  $T_1$  about few 100 ms, and  $T_2$  even smaller. Although the use of  $T_2$  contrast was already reported as a promising NMR tool of characterizing droplet size in an emulsion [35], previous works involving imaging possibilities of NMR prefer  $T_1$  contrast. As compared with chemical shift or  $T_2$ ,  $T_1$  physical value and  $T_1$  measurement techniques are indeed fairly insensitive to field inhomogeneities. Kauten *et al.* [36] demonstrated this contrast to give quantitative information on the creaming process of an oil-water emulsion. More recently, few works showed its ability to work in more severe conditions. Maricani *et al.* [37] used  $T_1$  to measure the fat fraction in an emulsion contained inside the stomach of a human volunteer. Hollingsworth and Johns [17] also reported the use of a  $T_1$  based method to follow the droplet migration in a low concentrated emulsion under shearing in a Couette cell.

A third way also used to study the creaming of an emulsion [38] consists of preparing a water-oil emulsion based on deuterium oxide instead of normal water. Because proton NMR is only sensitive to  $^1\text{H}$  nuclei, NMR or MRI measurements then bring exclusive information on the oil phase.

In our work, we wanted to get independent information on oil and water phase. Field inhomogeneities inside our Couette cell were also in many places of the same order of magnitude as the chemical shift. This was mainly due to the covering of the surfaces of the cell with sandpaper, that was used so as to avoid slip problems.  $T_1$  contrast was then regarded as the best contrast source. Although details of our measurement method were quite different than that of Hollingsworth and Johns [17] it was also based on the so-called inversion-recovery technique. Starting from a magnetization in equilibrium state, it consists of putting magnetization upside down by means of an appropriate external field, and then to let it relax towards its equilibrium value. In a homogeneous sample with relaxation time  $T_1$  and equilibrium magnetization density  $m_0$ , the magnetization about the main magnetic field should then read

$$m(t) = m_0(1 - 2e^{-t/T_1}), \quad (2)$$

where  $t=0$  at the time of inversion. To perform an accurate analysis, we found it necessary to consider additionally that the initial inversion can never be perfect: the magnetization about the main magnetic field then actually reads

$$m(t) = m_0(1 - Ie^{-t/T_1}), \quad (3)$$

where  $I$  reflects the actual inversion conditions:  $I$  would be equal to 2 in perfect experimental conditions, but was actually always found to be slightly less than 2. Its exact value and space homogeneity depends on both the hardware and the sample.

In a water-oil emulsion, it is admitted that water and oil behave as two independent phases: the resultant magnetization is then the sum of the individual oil and water magnetization that relax independently. The mean magnetization inside a water-oil emulsion then reads

$$m(t) = \phi^w m_0^w (1 - Ie^{-t/T_1^w}) + \phi^o m_0^o (1 - Ie^{-t/T_1^o}), \quad (4)$$

where  $m_0^w$  and  $m_0^o$  are the equilibrium magnetization density of bulk water and oil, respectively,  $\phi^w$  and  $\phi^o$  are the water and oil volume fractions ( $\phi^w + \phi^o = 1$ ), and  $T_1^w$  and  $T_1^o$  are the longitudinal relaxation time of water and oil, respectively.  $I$  is supposed to be the same in oil and water.

From Eq. (4), in order to observe only water droplets in a water in oil emulsion, Hollingsworth and Johns [17] used the fact that there is always a time during this relaxation process when the oil magnetization is zero. They made a MRI picture of  $m(t)$  at this time, based on the assumption that  $I=2$  everywhere in the sample. However, we think that the accuracy of such a technique may be limited, because a wrong estimation of the actual  $I$  factor, if not exactly 2, or a wrong estimation of relaxation times will always lead to a wrong estimation of the time for which the oil magnetization is zero, and then, to an incomplete oil canceling.

Using *in situ* measurements of water and oil relaxation

times, we developed another approach which consists of performing three MRI measurements of the magnetization relaxation, for three carefully chosen waiting times, and then solving an equation system, with  $I$  as a free parameter. We then obtain space resolved measurements of  $I(\vec{r})$ ,  $\phi^w(\vec{r})m_o^w$ , and  $\phi^o(\vec{r})m_o^o$  as averaged at the pixel scale. The three waiting times are optimized for each sample in order to minimize the uncertainty on the magnetization values. As compared with the “phase canceling” technique, we calculated that this method is much more accurate, and especially less sensitive to  $T_1$  uncertainties when  $T_1$  values in water and oil are clearly separated.

In order to get the material volume fraction from Eq. (4), *in situ* measurement of relaxation times were found to be a necessary step of the experimental procedure. Indeed, as far as relaxation phenomena are considered, although water and oil mainly behave as if they would be independent phases, they interact anyway together with the surfactant at the surface of each droplet. Relaxation times in water may then be influenced by the presence of the oil phase. Relaxation times in oil may also differ from that of pure oil because aliphatic chains of surfactant molecules mix with oil in the vicinity of the droplet surface. The sensitivity to the droplet size was reported to be quite dramatic for  $T_2$  value in a water-oil emulsion containing a large amount of additional impurities [35]. We believe in such a system that  $T_1$  and  $T_2$  should qualitatively behave the same. In our samples, which are made of quite pure water and oil phases, the  $T_1$  difference between the pure phases and the droplets was found to be of order 10%. This difference is probably too small to provide a quantitative sensitivity of our measurements to droplet size changes in our systems. Anyway,  $T_1$  changes, as small as they may be, have to be taken into account for the accuracy of local fraction measurements. Eventually,  $T_1$  may also evolve with any small change in the temperature of the sample. That is why before each concentration measurement, the actual relaxation times were measured.

As  $T_1$  is sensitive to the details of the local structure of the material,  $T_1$  measurements should ideally be space resolved. However, we worked here another way: we used an average  $T_1$  measurement in the whole gap of the cell, discriminating water and oil on the basis of their chemical shift (field inhomogeneities were too strong for a CSI-based imaging, but were still OK for  $T_1$  measurements). The average  $T_1$  values for oil and water were then directly used to process the MRI data. Granted that processed oil and water volume fractions were then always found to be homogeneous within the gap of the cell, we had then an *a posteriori* confirmation that our global  $T_1$  measurements were meaningful. One should be aware anyway that if any heterogeneity would have been detected in measured volume fractions, then it would have been necessary to shift to local  $T_1$  measurements to ensure very accurate quantitative results; measurements based on the global  $T_1$  measurement would, nevertheless, provide a relevant estimation of the volume fractions.

Finally, in order to obtain the local volume fraction  $\phi^o(\vec{r})$  and  $\phi^w(\vec{r})$  of each phase, it is sufficient to remember that from Eq. (1),  $m_o^w = \rho_H^w(B_o \gamma^2 \hbar^2 / 4k_B T)$  and  $m_o^o = \rho_H^o(B_o \gamma^2 \hbar^2 / 4k_B T)$ . The absolute uncertainty on the concentration measurement performed with this method was found

to be of 0.3% from measurements performed on a homogeneous emulsion. Note that when the proton density of the oil phase is not known, the comparison of the  $\phi^w(\vec{r})m_o^w$  and  $\phi^o(\vec{r})m_o^o$  measurements performed on the homogeneous emulsion (of known volume fraction) allows us to recover its value. Note also that a simple way to check for changes in the local concentration, and to evaluate the amplitude of these changes, consists in comparing the water and oil intensity profiles within the gap after shear to the profiles measured on the emulsion just after loading. These last profiles are performed on a homogeneous emulsion, any change in these profiles induced by shear would then mean that there is migration.

### 3. Procedures

In the experiments presented hereafter, we control the rotational velocity of the inner cylinder. For all materials, we first apply a constant rotational velocity of 20–100 rpm until 10 000–90 000 revolutions have been completed. We record the evolution of the velocity profiles and the concentration profiles in time in order to check for the occurrence of migration (see Sec. III A). Afterwards, we measure the stationary velocity profiles and the stationary torque exerted by the material on the inner cylinder for various velocities ranging from 0.1 to 100 rpm (see Secs. III B and III C).

## III. RESULTS

### A. Concentration profiles

In order to search for the occurrence of shear-induced migration in dense emulsions, we sheared all materials for long times. We chose to apply velocities ranging between 20 and 100 rpm; this ensures that in all cases the whole gap is sheared (see Sec. III B). We also checked on the 6.5- $\mu\text{m}$  emulsions that the same results are obtained when the flow is localized during the experiment (i.e., when the material is sheared at 1 rpm). The 0.3- $\mu\text{m}$  emulsion was sheared for 10 000 revolutions, the 1- $\mu\text{m}$  emulsion was sheared for 90 000 revolutions, both 6.5- $\mu\text{m}$  emulsions were sheared for 35 000 revolutions, and the 40- $\mu\text{m}$  emulsion was sheared for 20 000 revolutions. The corresponding local strains, extracted from the velocity profiles (see Sec. III B), range between five times the number of revolutions near the inner cylinder, and 0.25 times near the outer cylinder.

In all the experiments, within the experimental uncertainty, we observe that the materials remain homogeneous after shear: there is no observable shear-induced migration. Results for the 0.3- $\mu\text{m}$  and the 40- $\mu\text{m}$  emulsion are depicted in Fig. 1. Note also that the relaxation times  $T_1$  of the oil and water phases were not observed to change during all the experiments: as pointed out in Sec. II, this is consistent with the fact that the droplet size is unchanged by shear and that all the measurements deal with the same homogeneous suspension. Consistently, optical observations of the droplets after shear did not reveal size changes.

As noted in Sec. I, up to now only rather dilute emulsions have been studied: we cannot compare our results with any result from the literature dealing with emulsions. However,

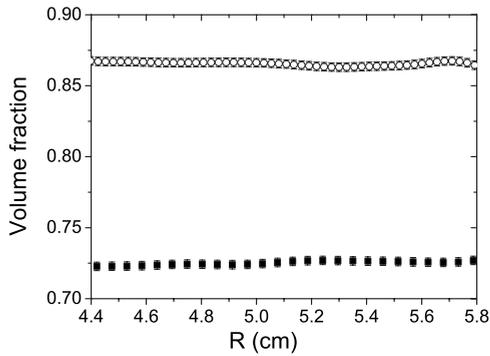


FIG. 1. Concentration profiles observed within the gap of a Couette geometry after shearing a 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion for 10 000 revolutions (squares), and a 40- $\mu\text{m}$  nonadhesive emulsion for 20 000 revolutions (open circles).

the relevant mechanism involved in migration of droplets in dense emulsions should be basically the same as in suspensions of rigid particles, namely a shear-induced diffusion of particles. From this model and results from the literature of migration in dense suspension, we can thus infer whether or not migration would have been expected in our systems. In the diffusive model of migration [22,23], the particles undergo a shear-induced diffusion characterized by a self-diffusion coefficient  $D = \bar{D}(\phi) \dot{\gamma} a^2$  [39,40], where  $\phi$  is the particle volume fraction,  $\dot{\gamma}$  is the shear rate,  $a$  is the particle size, and  $\bar{D}$  is a dimensionless coefficient whose dependence on  $\phi$  may theoretically be  $\bar{D}(\phi) \propto \phi^2$  for small  $\phi$ . The gradients in shear rate that exist in a Couette geometry then generate a particle flux towards the outer cylinder, which is counterbalanced by a particle flux due to viscosity gradients. As qualitatively confirmed experimentally [20,41], one would then expect the migration phenomenon to last for a number of revolutions  $N_{migr} \propto (R_o - R_i)^3 / (\bar{R} a^2 \phi^2)$  until a stationary heterogeneous profile is established, where  $R_o$  and  $R_i$  are, respectively, the outer and inner radius, and  $\bar{R} = (R_o + R_i) / 2$ . Within the frame of this model, we can now evaluate the expected  $N_{migr}$  for complete migration in our experiment from experimental results from the literature. Actually, as shown by Ovarlez *et al.* [12] two inconsistent sets of data exist, depending on the concentration: migration has been shown to occur much more rapidly for concentrations above 55%. E.g, for moderately dense suspensions, Corbett *et al.* [20] find  $N_{migr} = 2000$  revolutions for 140- $\mu\text{m}$  particles, at  $\bar{\phi} = 0.4$ , with  $R_o = 1.9$  cm and  $R_i = 0.95$  cm. In the case of our materials, this would imply a value of  $N_{migr} \approx 2.8 \times 10^8$  revolutions for the 0.3- $\mu\text{m}$  emulsion,  $N_{migr} \approx 2.5 \times 10^7$  revolutions for the 1- $\mu\text{m}$  emulsion,  $N_{migr} \approx 6 \times 10^5$  revolutions for the 6.5- $\mu\text{m}$  emulsions, and  $N_{migr} \approx 10\,000$  revolutions for the 40- $\mu\text{m}$  emulsion. On the other hand, for very dense suspensions, Ovarlez *et al.* [12] found that migration occurs during the first 50 revolutions within the same Couette geometry as ours. This would imply an expected value of  $N_{migr} \approx 2.8 \times 10^7$  revolutions for the 0.3- $\mu\text{m}$  emulsion,  $N_{migr} \approx 2.5 \times 10^6$  revolutions for the 1- $\mu\text{m}$  emulsion,  $N_{migr} \approx 60\,000$  revolutions for the 6.5- $\mu\text{m}$  emulsions, and  $N_{migr} \approx 1000$  revolutions for the 40  $\mu\text{m}$  emulsion in our experiments. Let

us recall that  $N_{migr}$  is the number of revolutions expected for *complete* migration, and that heterogeneities should be observable for a value of  $N_{migr} / 10$  revolutions (see Abbott *et al.* [41] and Tetlow *et al.* [42] for measurements of transient concentration profiles in suspensions).

If a shear-induced migration mechanism similar to the one observed in suspensions of rigid particles was acting in dense emulsions, we should therefore have observed migration in the 40- $\mu\text{m}$  emulsion and in the 6.5- $\mu\text{m}$  emulsions. On the other hand, our experiments cannot be used to conclude directly for the failure of a diffusive model of migration in the case of the smaller droplets (0.3 and 1  $\mu\text{m}$ ), but we can expect to predict what happens in this case from the  $a^2$  scaling of the diffusion process if this process is relevant. Even if it is impossible to conclude definitely for the absence of migration for any strain, we can conclude that if a diffusive process acts in dense emulsions, it is much slower than the process involved in dense suspensions of rigid particles. Importantly, our results provide reliable lower bounds for the occurrence of migration in dense emulsions. For practical purposes, in most flows and particularly in most rheometrical studies of dense emulsions, it can therefore be claimed that the emulsions remain homogeneous.

Surprisingly, our results contrast with what was observed by Ovarlez *et al.* [12] in dense suspensions of hard spheres where very fast migration was found to occur. A first reason could be that jamming prevents from migration in dense emulsions. However, it was found that migration in dense suspensions can lead to regions having a concentration higher than the maximum packing fraction  $\phi_m$  above which there is no more flow [12]: this shows that jamming does not necessarily prevent migration. Another reason could be that deformability of the particles play a central role. The shear stresses involved in the flow are on the order of 100–200 Pa in all materials, whereas the typical stress due to surface tension ranges between 1000 Pa for the 40- $\mu\text{m}$  droplets and 120 000 Pa for the 0.3- $\mu\text{m}$  particles. The droplets may then be poorly deformable (except for the 40- $\mu\text{m}$  emulsion) under shear, but they must be deformed due to confinement and to their high concentration. In particular they should have flat contacts which may allow the droplets to slip easily past each other; this is a major difference with the suspensions of hard spheres in which any shear may push the particles towards the outer cylinder with an instantaneous long range effect on the particle concentration thanks to the force chains originating from direct frictional contact forces.

Note that consistency of our observations with the modeling of shear-induced migration based on normal stresses is difficult to check as normal stresses in dense emulsions are poorly known. It should be noted, however, that the normal stresses due to surface tension should be of the order of the yield stress [1] in dense emulsions, while normal stresses tend to diverge at the approach of the maximum packing fraction in dense suspensions of rigid particles (this difference is linked to the deformability of the droplets leading to flat contacts as pointed out above). It is thus not unexpected from this point of view that the kinetics of shear induced migration in a Couette flow, which depends on the spatial variation of the first normal stress difference and of the radial normal stress [43], is very fast near the maximum packing

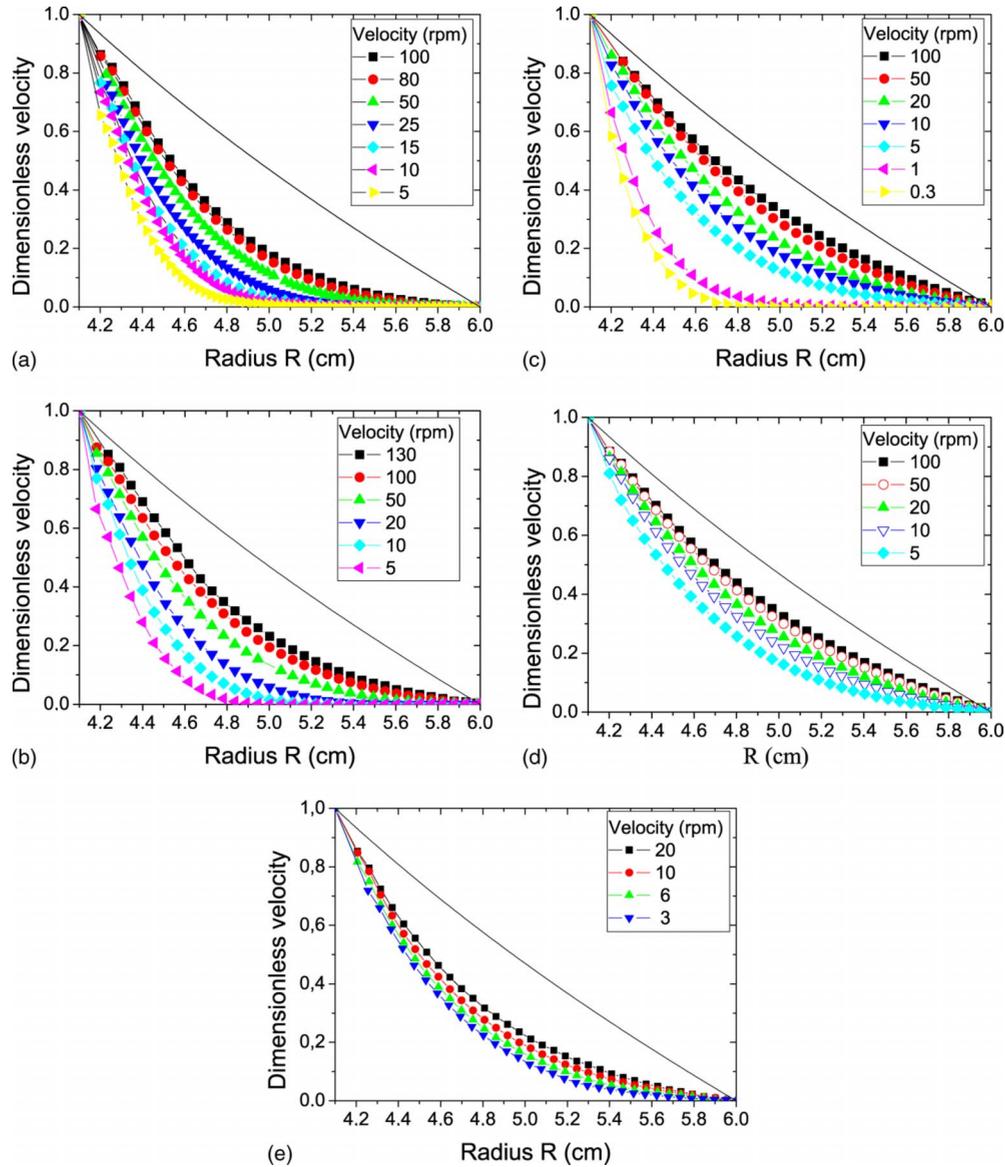


FIG. 2. (Color online) (a) Dimensionless velocity profiles for the steady flows of a 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion, at various rotational velocities ranging from 5 to 100 rpm; the line is the theoretical dimensionless velocity profile for a Newtonian fluid. (b) The same plot for a 1- $\mu\text{m}$  nonadhesive emulsion. (c) The same plot for a 6.5- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion. (d) The same plot for a 6.5- $\mu\text{m}$  nonadhesive emulsion. (e) The same plot for a 40- $\mu\text{m}$  nonadhesive emulsion.

fraction in suspensions of hard spheres while it would have to remain slow in dense emulsions. Anyway, it is not possible to be more quantitative at this stage and to state if migration would have been expected to occur within this picture in our experimental conditions.

**B. Velocity profiles**

In these experiments, after a 5-min preshear at 100 rpm, we measured the velocity profiles at various rotational velocities. In all systems, the stationary velocity profiles were found to develop within a few seconds and to remain stable for hours. This means that these systems are not thixotropic [6]. In the case of the 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion, this contrasts with the long time evolution of the velocity profiles

observed by Bécu *et al.* [3]; we will comment on this point below. The stability of the velocity profiles is also consistent with the absence of shear-induced droplet migration in all systems: as the behavior of dense emulsions depends on their concentration, changes in the concentration profiles in time would have led to changes in the velocity profiles in time. This feature is important: in the absence of a method to measure the concentration profiles, the stability of the velocity profiles can be used as a proof of the absence of migration as long as the migration process is not nearly instantaneous.

In Fig. 2, we plot the dimensionless velocity profiles for the steady flows of all the emulsions for various rotational velocities ranging from 0.3 to 100 rpm.

The 1- $\mu\text{m}$  nonadhesive emulsion, the 6.5- $\mu\text{m}$  adhesive and nonadhesive emulsions, and the 40- $\mu\text{m}$  nonadhesive emulsion share a common behavior. MRI measurements

show that the velocity profiles are curved, and that they occupy only a small fraction of the gap at low rotational velocities (Fig. 2): in this case, the velocity tends to zero within the measurement uncertainty at some radius before the outer cylinder. The fraction of the material that is sheared increases with the rotational velocity. Beyond a critical velocity  $\Omega_c$ , that depends on the emulsion and is of order 3 rpm in the case of the 6.5- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion [Fig. 2(c)], or of the order 50 rpm in the case of the 1- $\mu\text{m}$  nonadhesive emulsion [Fig. 2(b)], the whole sample is sheared. This shear localization is a classical feature of yield stress fluid flows in Couette geometry where the shear stress is a decreasing function of the radius: the flow must stop at a radius  $R$  such that the shear stress equals the material yield stress at this place. Note that this behavior is not evidenced for the nonadhesive 6.5- $\mu\text{m}$  emulsion and for the nonadhesive 40- $\mu\text{m}$  emulsion: this is simply due to the fact that the applied rotational velocities are too high to probe this behavior.

When all the gap is sheared, the velocity profiles are clearly different from those of a Newtonian fluid (Fig. 2). The curvature we observe is due to the use of a wide-gap Couette geometry and is actually typical of shear-thinning fluid: the shear rate decreases more rapidly within the gap (i.e., when the shear stress decreases) than for a Newtonian fluid. The shear rate may vary here by a factor 20 within the gap while it would vary by a factor 2.1 for a Newtonian fluid in this geometry [this factor 2.1 is simply the ratio between the shear stress at the inner cylinder and the shear stress at the outer cylinder; see Eq. (5) in Sec. III C]. This implies that in the analysis of macroscopic experiments, one cannot simply compute a mean shear rate within the gap to characterize the flow.

Finally, note that no data can be recorded close to the inner cylinder. As a consequence, the expected absence of wall slip (due to the use of rough surfaces of roughness larger than the droplet size) cannot be proved at this stage. It can only be observed that the extrapolation of the dimensionless velocity profiles to a value of 1 at the inner cylinder is reasonable, and that wall slip—if any—should be of a limited amount of order 5% or less. We will show in Sec. III D that it is possible to infer the emulsion velocity at the walls from its local constitutive law, and that wall slip—if any—is actually less than 1% of the inner cylinder velocity.

At first sight, the 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion presents the same behavior as the other samples. The velocity profiles are curved, and they occupy only a small fraction of the gap at low rotational velocities. However, focusing on the low velocities part and thus very low shear rates part of the profiles, a striking behavior is evidenced in the semilogarithmic scale figure [Fig. 3(a)]. A slope break in the profile is evidenced at a given radius inside the gap. The velocity then starts to decrease very slowly with the radius. There is then a large zone of the material in which there remains a very slow flow. This behavior is reminiscent of the one observed previously by Bécu *et al.* [3] and by Ragouilliaux *et al.* [11,14] in adhesive emulsions (this behavior will be shortly commented on Sec. III D). These slowly varying slow flows occur here for velocities lower than a few 100  $\mu\text{m s}^{-1}$ . This behavior seems to be a specific feature of the strongly adhesive 0.3- $\mu\text{m}$  emulsion. We measured velocity as low as

10  $\mu\text{m s}^{-1}$  at the approach of flow stoppage in the 1- $\mu\text{m}$  nonadhesive and 6.5- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion [Figs. 3(b) and 3(c)] but did not observe any slope break in these cases: there is no evidence of any slow flow in the apparently jammed zones in these emulsions.

In the following, we build the constitutive laws of the emulsions accounting for their flow properties. To get this information, we use two different methods. First, focusing on the macroscopic measurements, we present an experimental procedure allowing us to get a relationship between local values of the shear stress and the shear rate by measuring only macroscopic quantities (Sec. III C). Second, we analyze in detail the velocity profiles and extract a local constitutive law by differentiating the velocity field to get the local shear rate (Sec. III D).

### C. Macroscopic characterization

In this section, we present the macroscopic rheometric measurements (torque vs rotational velocity). We then show that it is possible to extract the constitutive law of the material from a proper analysis of this set of purely macroscopic data only provided that the material is homogeneous (absence of migration) and that there is no wall slip, which is what we have ensured.

For each rotational velocity  $\Omega$ , we have measured the torque exerted on the inner cylinder vs time until a stationary state is reached [see inset of Fig. 4(a) for the 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion]. We observe that for each rotational velocity, a stationary state is reached for a strain of a few unities, consistently with the absence of evolution of the velocity profiles in time. In Fig. 4(a) we plot the stationary torque vs the rotational velocity for the steady flows of the 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion.

We observe that the apparent flow curve of the material is that of a yield stress shear-thinning fluid. As we have shown in Sec. III A that the material is homogeneous, we are allowed to use these macroscopic data to infer the constitutive law of the material. Because of the strong stress and shear rate heterogeneities, in particular shear localization, standard formula relating simply the torque and rotational velocity values to a mean shear stress and a mean shear rate cannot be used. However, it is possible to analyze the macroscopic data to account for these heterogeneities and to obtain the unique constitutive law consistent with this set of purely macroscopic data. The method used to analyze the wide-gap Couette rheometric data in order to obtain the constitutive law of the material is detailed, e.g., in [6], we give here the main steps. First, it has to be noted that the shear stress distribution  $\tau(R)$  within the gap at a radius  $R$  is known whatever the constitutive law of the material; it reads

$$\tau(R) = T/(2\pi HR^2), \quad (5)$$

where  $T$  is the torque and  $H$  is the height of the Couette geometry. Then, the local shear rate  $\dot{\gamma}(R)$  is related to the rotational velocity  $\Omega$  through

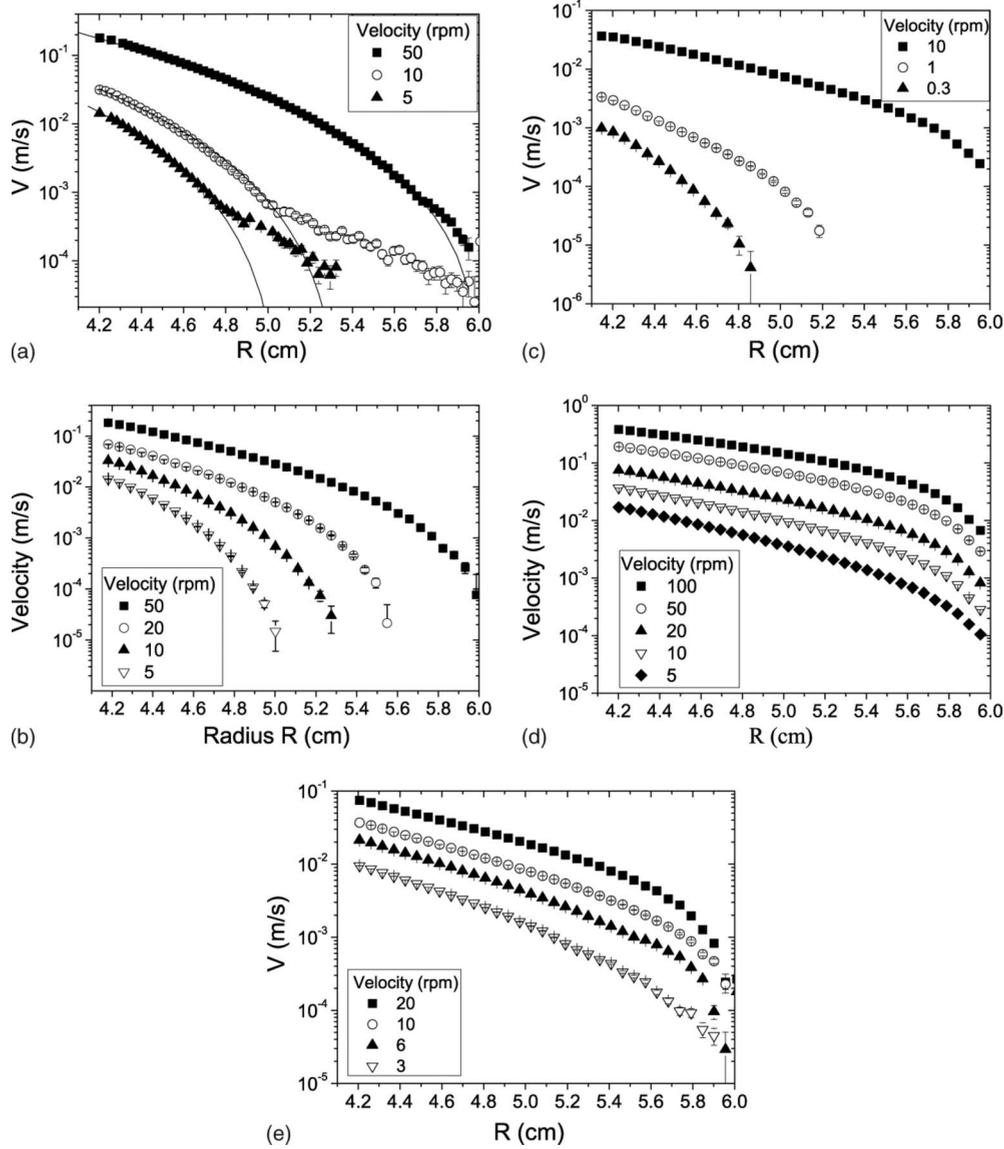


FIG. 3. The same plots as in Fig. 2 in log scale (for readability, not all profiles are plotted). The solid lines of Fig. 3(a) are the velocity profiles predicted by a Herschel-Bulkley law.

$$\Omega = \int_{R_i}^{R_o} \dot{\gamma}(R)/RdR, \tag{6}$$

where  $R_i$  is the inner radius and  $R_o$  is the outer radius. From Eqs. (5) and (6), we see that from the knowledge of the torque  $T$  and the rotational velocity  $\Omega$ , we obtain a non-straightforward relationship between the local shear stress and the local shear rate. In order to go one step further, Eqs. (5) and (6) may be combined into

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\tau(R_i)}^{\tau(R_o)} \dot{\gamma}(\tau)/\tau d\tau. \tag{7}$$

Note that the possibility of shear localization is naturally taken into account in this equation, where  $\dot{\gamma}(R)=0$  when  $\tau(R) < \tau_c$  with  $\tau_c$  the material yield stress. The constitutive law may then be derived from the whole macroscopic rheo-

metric curve  $T(\Omega)$  thanks to the differentiation of Eq. (7) relative to  $T$ :

$$2T\partial\Omega/\partial T = \dot{\gamma}[\tau(R_i)] - \dot{\gamma}[\tau(R_o)]. \tag{8}$$

Finally, in order to get the shear rate  $\dot{\gamma}[\tau(R_i)]$  at the inner cylinder as a function of the shear stress at the inner cylinder, one needs to eliminate the shear rate at the outer cylinder  $\dot{\gamma}[\tau(R_o)]$  from this equation. This can be done by summing this relationship with a series of successive decreasing torques (that differ by a factor  $R_i^2/R_o^2$  at each step) chosen to ensure that the shear rate at the outer cylinder is eliminated in the summation at each step, until a zero shear rate is reached at the outer cylinder: the summation stops when the shear stress computed at the outer cylinder at a given step falls below the yield stress [6]. While this summation is in principle infinite for simple fluids, only a few steps are needed in the case of yield stress fluids, and the number of

steps is more reduced for wider gaps. In the case of our Couette geometry, as the ratio between the shear stress at the inner cylinder and the shear stress at the outer cylinder ( $R_i^2/R_o^2$ ) is equal to 2.1, we see that the data of Fig. 4(a) can be easily processed thanks to a maximum number of two summations of Eq. (8). From Eq. (7), note that such analysis is based on the assumption that there is a local constitutive law characterizing the material and that there is negligible wall slip.

The constitutive law obtained with this method is depicted in Fig. 4(b). We observe that the behavior of the material obtained with this procedure is basically well fitted to a Herschel-Bulkley law. In Sec. III D we compare this law to the constitutive law built from the local shear rates extracted from the velocity profiles.

**D. Local constitutive laws**

*1. Local measurements*

The constitutive laws of the materials accounting for their velocity profiles can be built from our experimental data, using both the velocity profiles and the torque measurements. The stress distribution  $\tau(R)$  within the gap is obtained from the macroscopic torque measurements thanks to Eq. (5). The local shear rate  $\dot{\gamma}(R)$  in the gap is inferred from the velocity profiles  $V(R)$  through

$$\dot{\gamma}(R) = V/R - \partial V/\partial R. \tag{9}$$

Both measurements performed at a given radius  $R$  for a given rotational velocity  $\Omega$  thus provide a local data point of the constitutive law  $\tau=f(\dot{\gamma})$ . This analysis provides a fair local measurement of the constitutive law since we measure the true local shear rate within the bulk of the material and the shear stress distribution is known from the momentum balance independently of any hypothesis; in particular, it is independent of what happens at the interface so that a possible wall slip does not affect this analysis. We are finally allowed to combine the data measured at various radii because the materials are homogeneous, as shown in Sec. III A.

The local constitutive law extracted from the experiments performed at various rotational velocities  $\Omega$  on all the emulsions are plotted in Fig. 5 (we could not analyze the data for the 40- $\mu\text{m}$  emulsion as torque data could not be measured in this case).

It should first be noted that for each emulsion, all the shear stress vs shear rate data fall along a single curve. This means that for a given material, our different data obtained under different boundary conditions effectively reflect the behavior of a single material with a given intrinsic constitutive law in simple shear. Note also that this is consistent with the absence of migration: any heterogeneity would have apparently yielded different constitutive laws for different rotational velocities [10,12]. Our observation of a single local constitutive law accounting for all flows of the nonadhesive 6.5- $\mu\text{m}$  emulsion [Fig. 5(a)] contrasts with the observations of Goyon *et al.* [4] on the same system in microchannel flows of up to 250- $\mu\text{m}$  width: the velocity profiles observed in the channel cannot be accounted for by a single constitu-

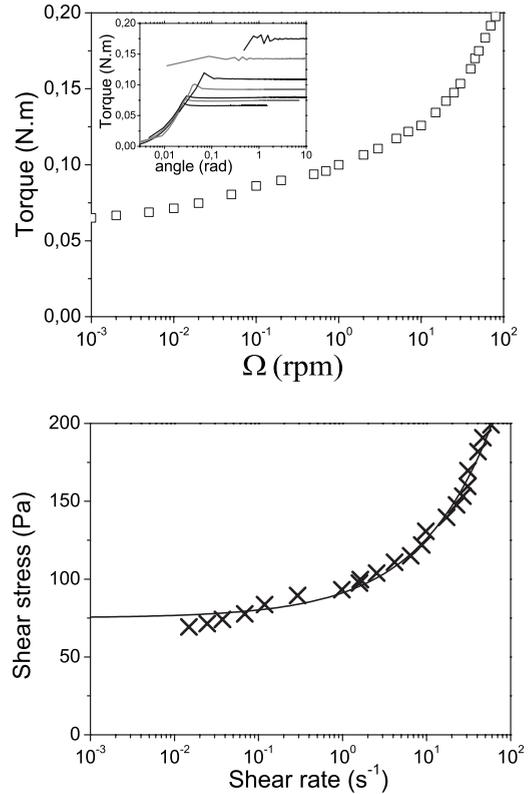


FIG. 4. (a) Macroscopic measurements: stationary torque vs rotational velocity for the steady flows of a 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion; inset: torque vs angular displacement for various rotational velocities ranging between 0.01 and 50 rpm (bottom to top). (b) Constitutive law inferred from the purely macroscopic measurements thanks to Eqs. (5) and (8); the solid line is a Herschel-Bulkley fit  $\tau = \tau_c + \eta_{HB} \dot{\gamma}^n$  of the data with  $\tau_c = 77$  Pa,  $\eta_{HB} = 15.4$  Pa s, and  $n = 0.5$ .

utive law. This apparent paradox has been solved by Goyon *et al.* [4]: they showed that a rather simple nonlocal flow rule accounts for all the velocity profiles. They concluded that nonlocal effects should be observable in a zone involving up to 100 particles; beyond this zone, this nonlocal law reduces to a local law. This explains why our measurements are insensitive to such effects and why we measure a single local constitutive law: using a wide-gap geometry prevents us from being sensitive to these nonlocal effects. Our observation of a single local constitutive law accounting for all flows of the adhesive 0.3- $\mu\text{m}$  emulsion [Fig. 5(b)] also contrasts with the observations of Bécu *et al.* [3]. On exactly the same 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion sheared in a thin-gap Couette geometry, Bécu *et al.* [3] were actually unable to fit all their velocity profiles with a single constitutive law. In the Bécu *et al.* [3] study, the gap being 1 mm for 0.3  $\mu\text{m}$  droplets, the nonlocal effects evidenced by Goyen *et al.* [4] cannot be the reason for the apparent absence of a single constitutive law accounting for all flows. An important point should be noted that may explain the differences between both studies of the same material: the experimental procedures are slightly different, and the time evolutions of the emulsion properties are very different. In our experiments, the emulsion was first presheared with a mixer and then at 100 rpm for 5 minute in

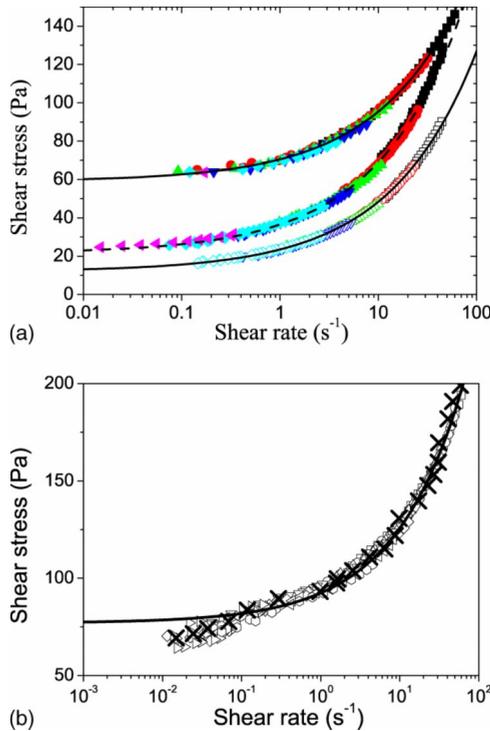


FIG. 5. (Color online) (a) Constitutive law measured locally in the gap of a Couette cell for the flows of (from top to bottom) a nonadhesive 1- $\mu\text{m}$  emulsion, a nonadhesive 6.5- $\mu\text{m}$  emulsion, and an adhesive 6.5- $\mu\text{m}$  emulsion; the solid line is a Herschel-Bulkley fit  $\tau = \tau_c + \eta_{HB} \dot{\gamma}^n$  of the data with  $n=0.5$  for all materials,  $\tau_c = 59$  Pa and  $\eta_{HB} = 11.5$  Pa s for the nonadhesive 1- $\mu\text{m}$  emulsion,  $\tau_c = 12$  Pa and  $\eta_{HB} = 11.5$  Pa s for the nonadhesive 6.5- $\mu\text{m}$  emulsion, and  $\tau_c = 21.5$  Pa and  $\eta_{HB} = 15$  Pa s for the adhesive 6.5- $\mu\text{m}$  emulsion. (b) Constitutive law measured locally in the gap of a Couette cell for the flows of a 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion (empty symbols); the solid line is a Herschel-Bulkley fit  $\tau = \tau_c + \eta_{HB} \dot{\gamma}^n$  of the data with  $\tau_c = 77$  Pa,  $\eta_{HB} = 15.4$  Pa s, and  $n=0.5$ . The crosses are the data extracted from the analysis of the purely macroscopic measurements [see Fig. 4(b)].

a Couette cell with rough surfaces. The stationary velocity profiles then measured at various rotational velocities were found to develop within a few seconds and to remain stable for hours. In the experimental procedure of Bécu *et al.* [3], each experiment is conducted on a fresh sample which is directly sheared at the studied shear rate during at least 3 h. A key point may then be that Bécu *et al.* [3] found their system to evolve for at least two hours, in contrast with our observations: whatever the rotational velocity, they found the apparent viscosity of the system to decrease slowly in time. This would mean that their material was in an initially structured state, and was destructured by shear, whatever the magnitude of the shear rate. Then, while the authors claim that the velocity profiles no longer change significantly after 2 h, one may think that some slow relaxation still occurs and that the steady state is not really reached. This would mean that the measurements performed at different rotational velocities have been performed on different structural states of the emulsion (in contrast with our measurements), naturally leading to different constitutive laws for the different veloci-

ties studied. This explanation based on the influence of the initial state of the material would be consistent with the observations of Ragouilliaux *et al.* [11] who showed that simple emulsions whose flow properties show no apparent thixotropic effects when first presheared at high shear rate are actually subject to significant aging at rest: this implies in particular that such systems have to be strongly presheared before any study. This preshear was performed in our study; it was not in the Bécu *et al.* [3] study. Two other points may be noted: first, although the composition of the two emulsions is the same, the samples are different and chemical impurities may play an important role in the adhesion process; second, the Couette cell used by Bécu *et al.* [3] is smooth and huge wall slip is evidenced.

Focusing on the nonadhesive 1  $\mu\text{m}$ , the adhesive 6.5  $\mu\text{m}$ , and the nonadhesive 6.5  $\mu\text{m}$  emulsions, we observe that the behavior of all materials is well fitted to a Herschel-Bulkley behavior  $\tau = \tau_c + \eta_{HB} \dot{\gamma}^n$  of index  $n=0.5$  in all the range of measured shear rates; this is consistent with previous observations of the behavior of dense emulsions [2,44]. Coming back to the 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion, at moderate and high shear rates (above 0.1  $\text{s}^{-1}$ ), the behavior is the same as the one encountered for the large droplets emulsions: the constitutive law is well fitted to a Herschel-Bulkley law on index  $n=0.5$ .

At low shear rate (in a 0.01–0.1- $\text{s}^{-1}$  range), the behavior of the 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion differs from the previous ones. All the points still fall on the same curve but a slight slope break is noticed in the flow curve. While a stress plateau should be reached for a simple yield stress fluid, the shear stress continues decreasing when the shear rate decreases. This is also observed on the law inferred from the macroscopic measurement. As far as we can say, this behavior is specific to the 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion: we took care of measuring the local behavior at low shear rates in the 6.5- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion but observed no slope break for shear rates as low as  $10^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ . A probable reason for the differences observed between these systems is that the 0.3- $\mu\text{m}$  emulsion is more adhesive than the others, in particular because of their larger surface to volume ratio. This low shear rate behavior corresponds to the slow flows observed below a first apparent yield stress in Fig. 3(a). At low rotational velocity, when there is apparently shear localization, the velocity profiles are well fitted to the Herschel-Bulkley law predictions only for velocities larger than a few 100  $\mu\text{m s}^{-1}$ . For lower velocities, at the approach of the radius where the yield stress should be reached and the velocity should tend to zero, the velocity starts to decrease very slowly with the radius; on the other hand, at high rotational velocity, when all the gap is sheared, the velocity profile is very well fitted to the Herschel-Bulkley law prediction. The analysis of this behavior is difficult. One may think that the emulsion flows homogeneously and really follows a single continuous local constitutive law that corresponds to a Herschel-Bulkley equation at high shear rate and differs from this equation at low shear rate. One may also suggest that the law at low shear rates does not correspond to steady flows. Indeed, it has to be noted that the measurements of the very low velocities in Fig. 3(a) are averages over 1 min: we cannot know if they correspond to steady flows (the measure-

ments may, e.g., reflect a stick-slip behavior). These flows may thus reflect the existence of a jammed phase perturbed by some unsteady local rearrangements. In this case, this behavior would be reminiscent of shear banding, which has already been observed for strongly adhesive emulsions [11] and is explained by a competition between structuration due to the adhesion process and destructuration by shear [6,11].

**2. Comparison between local measurements and purely macroscopic measurements**

The local measurements obtained for the 0.3- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion are compared in Fig. 5(a) with the law inferred from the purely macroscopic measurements (see Sec. III C). We observe that both laws are very well matched. In particular, the macroscopic measurements also allow us to evidence the slope break in the constitutive law at low shear rate. This validate the use of a wide-gap Couette geometry as a tool to obtain the constitutive law of dense emulsions from purely macroscopic rheometrical measurements, provided that a proper analysis of the macroscopic data is performed. We recall that this agreement is due to four important features: (i) we have shown that all dense emulsions seem to be free from migration and thus remain homogeneous during the experiments, (ii) the use of a wide gap prevents from the nonlocal effects observed by Goyon *et al.* [4], (iii) the material is initially destructured and a steady state is studied (this may have not been the case in the Bécu *et al.* [3] study), (iv) wall slip has to be negligible to allow for a proper analysis of the macroscopic data: this is ensured here by the use of rough walls of roughness larger than the droplet size, as shown below.

**3. Wall slip**

As pointed out in Sec. III B, our velocity measurement method does not provide the velocity at the walls: the first reliable data are obtained at around 0.5–1 mm from the inner cylinder. However, the local measurements of the constitutive law we have performed make it possible to study in more detail a possible wall slip effect. For a given rotational velocity of the inner cylinder, the velocity of the emulsion expected at the walls can actually be computed thanks to the knowledge of the shear rate in the emulsion corresponding to the shear stress value at the wall. The same shear stress level was actually reached somewhere in the bulk of the material for a higher rotational velocity of the inner cylinder, and the shear rate corresponding to this shear stress was then measured locally thanks to the velocity profile measurement. The velocity profile expected in the zone near the inner cylinder can then be reconstructed from the velocity profile measured at some distance from the walls and from the expected shear rate near the wall. Of course, this analysis is based on the hypothesis that the material is the same as in the bulk in this 0.5–1-mm zone near the walls, which may be no more true in a zone where there are nonlocal effects [4]. Note also that this method can be used only when the reproducibility of the experiments is very good (allowing data measured at a given rotational velocity to be used to predict what happens at another velocity). An example of this method applied to the

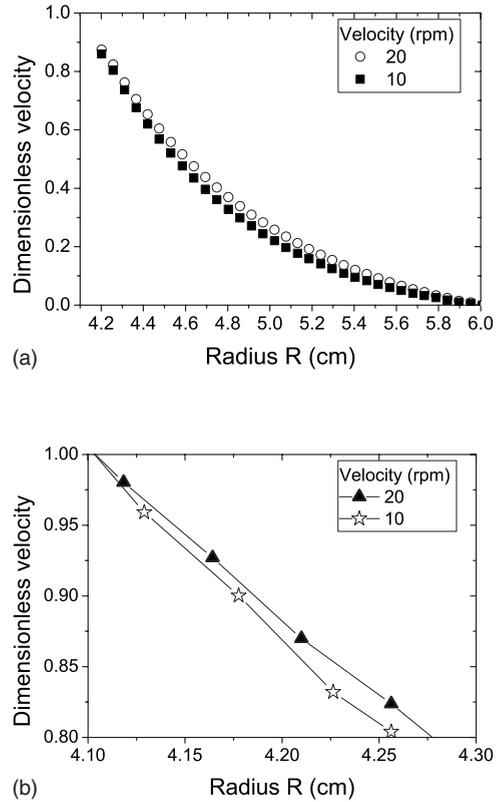


FIG. 6. (a) Dimensionless velocity profiles for the steady flows of a 6.5- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion, for a 10- and 20-rpm rotational velocity. (b) Dimensionless velocity profiles expected near the walls at 10 and 20 rpm; the velocities are computed thanks to the local shear rate measurements performed at 50 rpm.

flows of the 6.5- $\mu\text{m}$  adhesive emulsion is depicted in Fig. 6.

We observe in Fig. 6(b) that the dimensionless velocity profiles expected near the walls have a value that is very close to 1. This analysis was performed on several velocity profiles, and in all cases the dimensionless velocity values predicted at the inner cylinder were found to be equal to 1 within 1%. We finally conclude that, thanks to the use of rough surfaces of roughness larger than the droplet size, there is probably no wall slip in our experiments; if any, it is of order 1% or less. This feature shows that the macroscopic measurements performed with a wide-gap Couette rheometer with rough walls can be trusted: this explains the very good agreement observed in Fig. 5(a) between the constitutive law measured locally and the constitutive law inferred from the purely macroscopic measurements.

**IV. CONCLUSION**

We have studied the flows of several dense emulsions in a wide-gap Couette geometry. We have coupled macroscopic rheometric experiments and local velocity and concentration measurements through MRI techniques. The method devoted to measure the local droplet concentration was developed specifically for this study. In contrast with dense suspensions of rigid particles where very fast migration occurs under shear, we showed that no migration takes place in dense

emulsions even for strain as large as 100 000 in our systems. This may imply that another mechanism is involved in dense emulsions than in dense suspensions. The homogeneity of our materials under shear allows to infer their constitutive law from purely macroscopic measurements. This constitutive law is consistent with the one inferred from the velocity profiles. This contrasts with previous results obtained by Goyon *et al.* [4] within a microchannel where nonlocal finite size effects are likely to have prevented us from obtaining a constitutive law. It also differs from the results of Bécu *et al.* [3], where the loading procedure probably prevented the authors to reach a steady state. We thus suggest that properly analyzed purely macroscopic measurements in a wide-gap Couette geometry can be used as a tool to study dense emul-

sions. All behaviors we observed are basically consistent with Herschel-Bulkley laws of index 0.5. However, we also evidence the existence of discrepancies with this law at the approach of the yield stress due to slow shear flows in the case of strongly adhesive emulsions, whose physical origin is unclear. Finally, we have shown that there is probably no wall slip.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We thank Sébastien Manneville for fruitful discussions. Financial support of Rhodia and Région Aquitaine is acknowledged.

- 
- [1] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [2] T. G. Mason, J. Bibette, and D. A. Weitz, *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 439 (1996).
- [3] L. Bécu, S. Manneville, and A. Colin, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 138302 (2006).
- [4] J. Goyon, A. Colin, G. Ovarlez, A. Ajdari, and L. Bocquet, *Nature (London)* **454**, 84 (2008).
- [5] J. B. Salmon, L. Bécu, S. Manneville, and A. Colin, *Eur. Phys. J. E* **10**, 209 (2003).
- [6] P. Coussot, *Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials* (John Wiley & Sons, New York, 2005).
- [7] P. C. F. Møller, J. Mewis, and D. Bonn, *Soft Mater.* **2**, 274 (2006).
- [8] P. Coussot, J. S. Raynaud, F. Bertrand, P. Moucheron, J. P. Guilbaud, H. T. Huynh, S. Jarny, and D. Lesueur, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 218301 (2002).
- [9] J. S. Raynaud, P. Moucheron, J. C. Baudez, F. Bertrand, J. P. Guilbaud, and P. Coussot, *J. Rheol.* **46**, 709 (2002).
- [10] N. Huang, G. Ovarlez, F. Bertrand, S. Rodts, P. Coussot, and D. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 028301 (2005).
- [11] A. Ragouilliaux, G. Ovarlez, N. Shahidzadeh-Bonn, B. Herzhaft, T. Palermo, and P. Coussot, *Phys. Rev. E* **76**, 051408 (2007).
- [12] G. Ovarlez, F. Bertrand, and S. Rodts, *J. Rheol.* **50**, 259 (2006).
- [13] K. G. Hollingsworth and M. L. Johns, *J. Rheol.* **48**, 787 (2004).
- [14] A. Ragouilliaux, B. Herzhaft, F. Bertrand, and P. Coussot, *Rheol. Acta* **46**, 261 (2006).
- [15] G. Picard, A. Ajdari, F. Lequeux, and L. Bocquet, *Phys. Rev. E* **71**, 010501(R) (2005).
- [16] A. Karnis and S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.* **24**, 164 (1967).
- [17] K. G. Hollingsworth and M. L. Johns, *J. Colloid Interface Sci.* **296**, 700 (2006).
- [18] S. D. Hudson, *Phys. Fluids* **15**, 1106 (2003).
- [19] M. R. King and D. T. Leighton, Jr., *Phys. Fluids* **13**, 397 (2000).
- [20] A. M. Corbett, R. J. Phillips, R. J. Kauten, and K. L. McCarthy, *J. Rheol.* **39**, 907 (1995).
- [21] A. L. Graham, S. A. Altobelli, E. Fukushima, L. A. Mondy, and T. S. Stephens, *J. Rheol.* **35**, 191 (1991).
- [22] D. Leighton and A. Acrivos, *J. Fluid Mech.* **181**, 415 (1987).
- [23] R. J. Phillips, R. C. Armstrong, R. A. Brown, A. L. Graham, and J. R. Abbott, *Phys. Fluids A* **4**, 30 (1992).
- [24] C. Barentin, E. Azanza, and B. Pouligny, *Europhys. Lett.* **66**, 139 (2004).
- [25] M. K. Lyon and L. G. Leal, *J. Fluid Mech.* **363**, 25 (1998).
- [26] S. W. Sinton and A. W. Chow, *J. Rheol.* **35**, 735 (1991).
- [27] P. Mills and P. Snabre, *J. Phys. II* **5**, 1597 (1995).
- [28] P. Nott and J. F. Brady, *J. Fluid Mech.* **275**, 157 (1994).
- [29] T. G. Mason and J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3481 (1996).
- [30] S. Rodts, F. Bertrand, S. Jarny, P. Poullain, and P. Moucheron, *C. R. Chim.* **7**, 275 (2004).
- [31] J. Götz and K. Zick, *Chem. Eng. Technol.* **26**, 59 (2003).
- [32] S. L. Duce, S. Ablett, T. M. Guiheneuf, M. A. Horsfield, and L. D. Hall, *J. Food. Sci.* **59**, 808 (1994).
- [33] S. Yao, M. Costello, A. G. Fane, and J. M. Pope, *J. Membr. Sci.* **99**, 207 (1995).
- [34] M. A. D'Avila, N. C. Shapley, J. H. Walton, R. J. Philipps, S. R. Dungan, and R. L. Powell, *Phys. Fluids* **15**, 2499 (2003).
- [35] M. L. Johns and K. G. Hollingsworth, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **50**, 51 (2007).
- [36] R. J. Kauten, J. E. Maneval, and M. J. McCarthy, *J. Food. Sci.* **56**, 799 (1991).
- [37] L. Marciani, M. Wickham, B. P. Hills, J. Wright, D. Bush, R. Faulks, A. Fillery-Travis, R. C. Spiller, and P. A. Gowland, *J. Food. Sci.* **69**, E290 (2004).
- [38] B. Newling, P. M. Glover, J. L. Keddie, D. M. Lane, and P. J. McDonald, *Langmuir* **13**, 3621 (1997).
- [39] A. Acrivos, *J. Rheol.* **39**, 813 (1995).
- [40] D. Leighton and A. Acrivos, *J. Fluid Mech.* **177**, 109 (1987).
- [41] J. R. Abbott, N. Tetlow, A. L. Graham, S. A. Altobelli, E. Fukushima, L. A. Mondy, and T. S. Stephens, *J. Rheol.* **35**, 773 (1991).
- [42] N. Tetlow, A. L. Graham, M. S. Ingber, S. R. Subia, L. A. Mondy, and S. A. Altobelli, *J. Rheol.* **42**, 307 (1998).
- [43] J. F. Morris and F. Boulay, *J. Rheol.* **43**, 1213 (1999).
- [44] S. P. Meeker, R. T. Bonnecaze, and M. Cloitre, *J. Rheol.* **48**, 1295 (2006).