HAL
open science

Comportement rhéologique des fluides à seuil aérés

Lucie Ducloué

To cite this version:

Lucie Ducloué. Comportement rhéologique des fluides à seuil aérés. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Est, 2014. Français. NNT : 2014PEST1056 . tel-01104973

HAL Id: tel-01104973

https://pastel.hal.science/tel-01104973

Submitted on 19 Jan 2015

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.

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ PARIS–EST

Spécialité : Physique

Présentée par :

Lucie DUCLOUÉ

Sujet de la thèse :

Comportement rhéologique des fluides à seuil aérés

Soutenue à Champs-sur-Marne le 09 Septembre 2014

devant le jury composé de :

M.	François	LEQUEUX	Président du jury
M.	Philippe	MARMOTTANT	Rapporteur
M.	Michel	CLOITRE	Rapporteur
Mme.	Catherine	BARENTIN	Examinatrice
M.	Mathieu	JOANICOT	Examinateur
Mme.	Sylvie	COHEN-ADDAD	Examinatrice
M.	Olivier	PITOIS	Invité
Mme.	Julie	GOYON	Co-encadrante de thèse
M.	Guillaume	OVARLEZ	Directeur de thèse

gougniaffe !

A Guillaume Ovarlez qui m'a fait découvrir la rhéologie il y a bien longtemps et m'a fait confiance pour cette thèse. A Julie Goyon et Olivier Pitois pour leur précieuse aide expérimentale. A Xavier Chateau pour m'avoir patiemment expliqué l'homogénéisation. A l'ensemble des membres de mon jury pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail, et en particulier à mes deux rapporteurs pour leur méticuleuse tâche. A l'ensemble du laboratoire Navier, à qui je dois beaucoup scientifiquement et humainement, et en particulier à Laurent qui ne se contente jamais de rien d'autre que la perfection. Aux thésards et jeunes docteurs Quentin, Jalila, Elise, Thibaut, Florian, Adrien, Manon, Mathilde, Michel, Fatih, Guillaume, Saad, Alexandre, Alain, Benjamin, Benoît, Simon, Johan, Jules, Rémi et François; Yousra. A ma famille et mes amis pour m'avoir entouré, à Emmanuelle, Axel.

A mon relecteur et indéfectible soutien.

Table des matières

Introduction **9**

1 Contexte de l'étude **13**

A - Matériaux en écoulement : loi de comportement 14

B - Classes de matériaux 15

C - Suspensions 18

2 Matériaux et procédures expérimentales **29**

A - Matériau modèle 31

B - Mesures rhéométriques 49

3 Suspensions de bulles dans un fluide à seuil **63**

A - Régime "suspension" 65

B - Solide visco-élastique : G', G'' 66

C - Seuil de plasticité τ_y 82

D - Loi de comportement en écoulement : n, k 91

4 Suspensions dans un fluide à seuil : microstructure et comportement transitoire **95**

A - Principe de l'expérience 99

B - Déformation critique lors de l'inversion de cisaillement 104

C - Module élastique lors de l'inversion de cisaillement 108

5 Suspensions dans une pâte de métakaolin **111**

A - Préparation des matériaux 113

B - Suspensions de bulles dans une pâte d'argile 118

C - Suspensions de billes dans une pâte d'argile 124

6 Mousses de fluide à seuil **127**
A - Transition vers le régime “mousse” 128
B - Rhéologie des mousses de fluide à seuil 132
C - Répartition des gouttes d’huile 134

Conclusion et perspectives **139**

Bibliographie **143**

Annexe A Cohérence énergétique entre l’échelle de la suspension et celle du fluide interstitiel **149**

Annexe B Granulométrie laser **151**

Annexe C Compléments expérimentaux **155**
A - Mesures de tension de surface dynamique 155
B - Table des paramètres utilisés pour l’injection bulle à bulle 157
C - Mélange piranha 157

Annexe D Influence du bruit sur la mesure du module visqueux **159**

Liste des symboles

Physico-chimie

T	température
k_B	constante de Boltzmann
η	viscosité d'un liquide newtonien
D	coefficient de diffusion
θ	temps de relaxation interne au fluide
r	rayon des gouttes d'huile
Σ	tension interfaciale entre deux liquides
φ_h	fraction volumique en huile dans l'émulsion
ρ	densité du fluide à seuil
ϕ	fraction volumique en gaz
ϕ_c	fraction volumique critique d'apparition du régime mousse
σ	tension de surface
R	rayon des bulles
η_d	viscosité dilatationnelle de surface
λ	temps de relaxation d'une bulle
Φ	fraction volumique en solide

Rhéométrie

Γ	couple
Ω	vitesse angulaire de rotation
R_p	rayon des plans parallèles
h	entrefer

R_i	rayon du cylindre interne (réel ou équivalent)
R_e	rayon de la cuve
f	fréquence des oscillations
γ_o	amplitude de la déformation oscillante
τ	contrainte
γ	déformation
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement
G'	module élastique
G''	module visqueux
τ_y	contrainte seuil
k	consistance (Herschel-Bulkley)
$\hat{\eta}$	viscosité intrinsèque (suspensions de particules dans un liquide newtonien)

Nombres sans dimension

Ca_{visq}	nombre capillaire visqueux (η bulles dans un liquide newtonien)
Ca_d	nombres capillaire dynamique (η bulles dans un liquide newtonien)
Ca_{elast}	nombre capillaire élastique (G' bulles dans un fluide à seuil)
Ca_{diss}	nombre capillaire dissipatif (G'' bulles dans un fluide à seuil)
Ca_{plast}	nombre capillaire plastique (τ_y bulles dans un fluide à seuil)
Ca_{ecoult}	nombre capillaire en écoulement ($\tau(\dot{\gamma})$ bulles dans un fluide à seuil)
Y	critère de stabilité d'une bulle dans un fluide à seuil
Ta	seuil d'apparition de l'instabilité de Taylor-Couette

Introduction

Le fluide à seuil aéré est en apparence un matériau bien exotique : il désigne une dispersion de bulles d'air dans un fluide au comportement versatile, solide pour de faibles contraintes appliquées mais liquide si la contrainte dépasse une valeur critique. Pourtant, il est fréquemment employé dans de nombreux domaines industriels : on le trouve dans l'industrie agroalimentaire, sous forme de mousse au chocolat ou de mayonnaise aérée, mais aussi dans l'industrie cosmétique comme gel coiffant par exemple, ou dans l'industrie du génie civil lors de la mise en œuvre de certains matériaux de construction comme les plaques de plâtre. Toutes ces applications illustrent la variété des améliorations que peut permettre l'ajout de bulles dans la formulation d'un matériau : en plus d'une réduction de la quantité de matière première nécessaire, les bulles permettent d'obtenir une texture plus agréable pour les aliments ou certains cosmétiques, un effet esthétique dans le gel coiffant, une plus grande légèreté et de meilleures propriétés isolantes pour les matériaux de construction...

Le sujet qui motive cette thèse, élaboré en collaboration avec Saint-Gobain Recherche, trouve son origine dans l'intérêt que représentent les matériaux moussés pour l'industrie du génie civil. Dans une démarche plus générale d'économie d'énergie et de matières premières, les matériaux moussés font l'objet d'une attention particulière, avec pour but d'améliorer ceux qui sont couramment employés, comme dans la fabrication des plaques de plâtre, ou d'en développer de nouveaux à partir de matériaux traditionnels. Cependant, la présence de bulles d'air dans le matériau peut influencer son comportement lors de sa mise en œuvre (en modifiant ses propriétés d'écoulement) et après la prise (en diminuant sa résistance mécanique, par exemple). Ce travail s'intéresse au comportement des matériaux de construction aérés à l'état frais, état dans lequel on peut les décrire comme une pâte contenant des bulles. Suivant les applications, cette pâte peut par exemple être un mortier, ou une gâchée de plâtre. L'étude du comportement rhéologique de la pâte a montré qu'il

s'agissait d'un fluide à seuil, c'est-à-dire qu'elle ne coule que si la contrainte qui lui est appliquée dépasse une valeur critique. Cette propriété est couramment exploitée dans la mise en œuvre de ces matériaux : une gâchée de plâtre, par exemple, peut s'étaler facilement sur un mur, sans pour autant couler sous l'effet de la gravité lorsque l'on arrête de la manipuler. L'élaboration de procédés de mise en œuvre adaptés aux matériaux de construction aérés nécessite de connaître et comprendre le comportement en écoulement de ces matériaux pâteux aérés, c'est-à-dire d'étudier leur rhéologie.

Ce problème concret de la mise en œuvre des matériaux de construction moussés a amené à la problématique scientifique de cette thèse : comprendre la rhéologie des fluides à seuil aérés. Notre étude se propose d'apporter une réponse expérimentale à cette question. Pour préserver la généralité des résultats obtenus, nous avons travaillé avec des matériaux modèles, qui nous ont permis une grande liberté dans les formulations employées. Au cours de ce travail, nous avons formulé des fluides à seuil aérés modèles dans lesquels nous avons ajouté des bulles monodisperses, puis mesuré la réponse rhéologique de ces systèmes. La compréhension des phénomènes observés a mis en lumière la richesse des mécanismes physiques à l'œuvre dans la réponse macroscopique des fluides à seuil aérés, depuis le couplage entre la rhéologie du fluide à seuil et la capillarité s'exerçant sur les bulles, jusqu'au comportement multi-échelle de la mousse de fluide à seuil.

Le premier chapitre présente le contexte scientifique de l'étude qui a été réalisée, en la replaçant dans le cadre plus large des suspensions d'une phase dispersée dans un milieu continu. Ce chapitre permet de mettre en lumière une caractéristique importante des bulles en suspension : leur plus ou moins grande déformabilité dans le fluide porteur, qui se couplera dans nos systèmes à la rhéologie du fluide à seuil porteur pour déterminer la réponse macroscopique de la suspension.

Le deuxième chapitre présente les matériaux modèles et les procédures expérimentales qui ont été employés pour réaliser cette étude. Des émulsions concentrées ont été formulées pour obtenir un fluide à seuil modèle, dont nous pouvons facilement ajuster les propriétés rhéologiques. Des bulles monodisperses ont ensuite été incorporées dans ce fluide pour obtenir les matériaux aérés modèles. La suite du chapitre présente les procédures de rhéométrie qui ont permis de caractériser les fluides à seuil aérés, par le mesure de leur module complexe (régime solide), leur contrainte seuil et leur loi de comportement en écoulement.

Le troisième chapitre présente les résultats qui ont été obtenus sur les fluides à seuil aérés à des fractions volumiques en gaz allant jusqu'à 50%, que nous qualifions de suspensions de bulles dans un fluide à seuil. En effet, la fraction volumique est inférieure à la fraction volumique critique de percolation des bulles dans le fluide, et la forme des bulles n'est donc

pas conditionnée par la géométrie de leur empilement dans le fluide à seuil porteur. On montre que les propriétés rhéologiques des suspensions de bulles dans un fluide à seuil sont régies par le couplage entre la rhéologie du fluide à seuil et la capillarité s'exerçant sur les bulles. Dans chaque régime d'écoulement du fluide porteur (solide visco-élastique, matériau plastique, fluide visqueux), l'introduction d'un nombre capillaire approprié pour quantifier ce couplage permet de comprendre la réponse de la suspension, et de la prédire grâce à une approche micro-mécanique que nous comparerons à nos résultats expérimentaux.

Le quatrième chapitre s'intéresse à la structuration sous écoulement des suspensions de bulles dans un fluide à seuil. Il présente une expérience d'inversion de cisaillement qui permet d'identifier dans la mesure de rhéométrie la signature du changement de la répartition statistique des éléments dispersés dans un matériau. On montre ici qu'à l'inverse des suspensions de particules dans un fluide à seuil, les suspensions de bulles ne semblent pas montrer de changement de distribution statistique lorsque le sens de cisaillement est inversé.

Le cinquième chapitre traite de suspensions de bulles dans un matériau proche des matériaux de construction : des bulles sont ajoutées dans une pâte de métakaolin concentrée. On montre que les résultats obtenus pour la contrainte seuil des suspensions de bulles dans la pâte de métakaolin et dans les émulsions sont comparables, ce qui montre l'applicabilité de notre étude à d'autres domaines, notamment pour des matériaux plus proches des problématiques industrielles.

Le sixième et dernier chapitre aborde le cas des grandes fractions volumiques en gaz, pour lesquelles les bulles deviennent facettées et l'on a affaire à une mousse de fluide à seuil. Les expériences préliminaires réalisées montrent que l'apparition du régime des mousses de fluide à seuil s'accompagne d'un changement de propriétés rhéologiques du matériau lorsque la fraction volumique en gaz augmente. On cherche dans ce chapitre à comprendre l'origine de cette transition, qui fait intervenir la taille des gouttes d'huile de l'émulsion, avant de présenter des résultats préliminaires sur la rhéologie et la structure des mousses d'émulsion.

1

Contexte de l'étude

Ce chapitre présente des notions de base d'écoulement des fluides et de leur caractérisation dans le cadre de la mécanique des milieux continus. Les résultats de la littérature des suspensions sont ensuite présentés, pour introduire progressivement les mécanismes qui interviendront dans l'étude des suspensions de bulles dans les fluides à seuil.

Sommaire

A - Matériaux en écoulement : loi de comportement **14**

B - Classes de matériaux **15**

I - Solide élastique 15

II - Fluide newtonien 15

III - Fluide complexe 17

1 . Cas général 17

2 . Fluide de Herschel-Bulkley 18

C - Suspensions **18**

I - Fluide newtonien 18

1 . Sphères dures dans un liquide newtonien 19

2 . Bulles dans un liquide newtonien 20

II - Fluide complexe 23

1 . Sphères dures dans un fluide complexe 23

2 . Sphères dures dans un fluide de Herschel-Bulkley 25

3 . Objet de ce travail : suspensions de bulles dans un fluide de Herschel-Bulkley 27

A - Matériaux en écoulement : loi de comportement

Nous donnons ici des éléments de rhéophysique indispensables à la description des écoulements des suspensions étudiées. Pour plus de détails sur la description des matériaux par la mécanique des milieux continus, Coussot et Ancey ([22], [23]), par exemple, fournissent un cadre plus complet. Pour la mesure en rhéométrie, on se réfèrera généralement à l'ouvrage de Macosko [52].

Nous nous plaçons dans le cadre de la mécanique des milieux continus. L'état de contrainte en chaque point du fluide est ainsi décrit par le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$. Parmi les contraintes qui peuvent s'appliquer sur un élément de fluide incompressible, seules celles qui ne sont pas isotropes provoquent une déformation de cet élément et, à plus grande échelle, un écoulement dans le fluide. On sépare donc le tenseur des contraintes en deux contributions, un terme de pression qui est la moyenne des composantes diagonales de $\underline{\underline{\sigma}}$, et un terme déviatorique :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\tau}} \tag{1.1}$$

où $p = -\frac{1}{3}tr(\underline{\underline{\sigma}})$ est la pression, $\underline{\underline{I}}$ est l'identité et $\underline{\underline{\tau}}$ est le déviateur des contraintes. Le premier terme est isotrope, et $\underline{\underline{\tau}}$ est responsable des écoulements dans le fluide.
Pour décrire la déformation du fluide en tout point sous l'effet des contraintes, on utilise le tenseur des déformations $\underline{\underline{E}}$ (et celui des taux de déformations $\underline{\underline{D}} = \dot{\underline{\underline{E}}}$) qui ne prend en compte que les mouvements de cisaillement au sein du fluide (pas de déplacement d'ensemble du fluide ni de rotation solide).

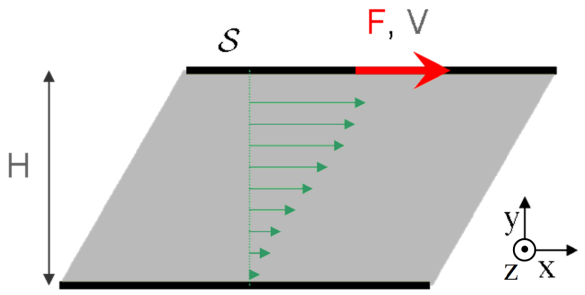


FIGURE 1.1 – Écoulement de cisaillement simple d'un fluide entre deux plans parallèles. Le plan supérieur, sous l'effet d'une force F se déplace à la vitesse V, entraînant le fluide dont le champ de vitesse est matérialisé par les flèches vertes. $\mathcal{S}$ est la surface des plans, et H la distance qui les sépare.

La loi de comportement macroscopique d'un matériau est donnée par la relation entre le déviateur du tenseur des contraintes et le tenseur des déformations ou des taux de déformation. Cette relation tensorielle est a priori tri-dimensionnelle. Pour réduire le nombre de

coefficients à déterminer, on se place dans une géométrie d'écoulement suffisamment simple pour que cette équation tensorielle se ramène à une équation scalaire entre contrainte et taux de déformation. Le cisaillement simple est une situation d'écoulement qui satisfait à ce critère et qui est illustrée sur la figure 1.1. Dans cette géométrie, le seul terme non nul du tenseur $\underline{\underline{D}}$ (respectivement $\underline{\underline{E}}$) écrit dans la base (x, y, z) est d_{xy} (resp. e_{xy}), qui est égal à d_{yx} par symétrie de $\underline{\underline{D}}$. On définit le taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 2d_{xy} = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}y}$ (resp. la déformation de cisaillement $\gamma = 2e_{xy}$). Le seul terme non nul de $\underline{\underline{\tau}}$ en dehors de la diagonale est τ_{xy}, contrainte de cisaillement que l'on note simplement τ dans la suite. La détermination de la loi de comportement du matériau se fait alors en mesurant la relation $\tau(\dot{\gamma})$ (et éventuellement des différences de contraintes normales au sein du fluide, puisque les coefficients diagonaux de $\underline{\underline{\tau}}$ peuvent être non nuls bien que sa trace le soit). Différentes géométries d'écoulement permettent d'appliquer au fluide un cisaillement simple : l'écoulement entre deux plans parallèles en translation ou en rotation relatives, ou l'écoulement entre deux cylindres coaxiaux en rotation relative, par exemple.

B - Classes de matériaux

On s'intéresse au comportement de quelques cas particuliers de matériaux dans un écoulement de cisaillement simple.

I - Solide élastique

Pour un solide élastique linéaire, la contrainte τ est proportionnelle à la déformation γ :

$$\tau = G\gamma \tag{1.2}$$

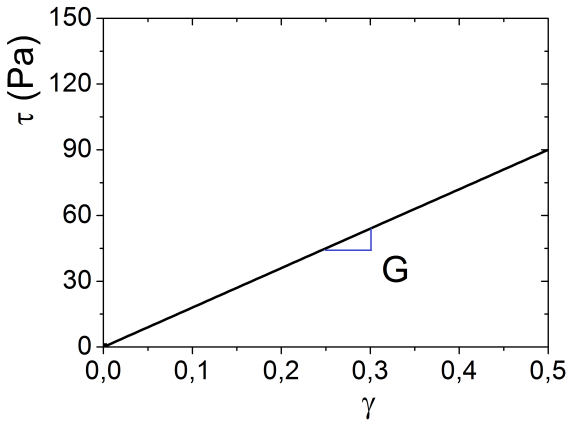
où G est le module de cisaillement du solide. Cette relation est tracée sur la figure 1.2. Dans le régime d'élasticité linéaire, qui est généralement valable pour de petites déformations de la plupart des solides, le module de cisaillement est constant. Des exemples d'ordre de grandeur du module de cisaillement de divers solides sont donnés dans le tableau de la figure 1.2. Pour de plus grandes déformations, un régime d'élasticité non linéaire peut apparaître, dans lequel le module de cisaillement dépend de la déformation appliquée.

II - Fluide newtonien

Les fluides newtoniens sont caractérisés par une relation linéaire entre la contrainte τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$:

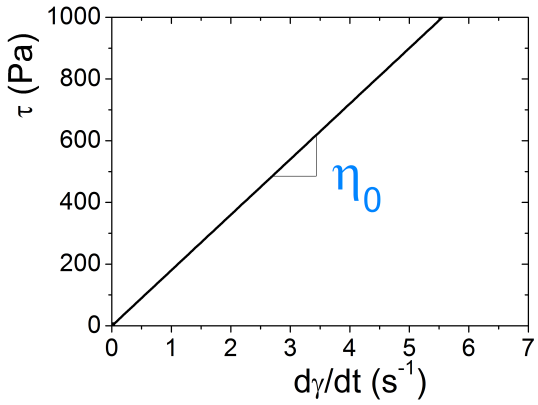
$$\tau = \eta\dot{\gamma} \tag{1.3}$$

où η est la viscosité du fluide. Cette relation est tracée sur la figure 1.3. L'eau, le glycérol, la plupart des huiles, les solutions aqueuses faiblement concentrées, sont des liquides newtoniens de viscosités très diverses, dont certaines valeurs sont données à titre indicatif dans



solide	G (Pa)
acier	10^{11}
béton durci	10^{10}
plâtre durci	10^{10}
élastomère (PDMS)	10^{5}
mayonnaise	10^{3}

FIGURE 1.2 – *(à gauche)* Courbe contrainte-déformation pour un solide élastique linéaire dont le module de cisaillement vaut 180 Pa. *(à droite)* Modules de cisaillement pour quelques solides. La mayonnaise (émulsion concentrée) et l'élastomère sont dits "mous" en raison de leur faible module comparé à d'autres solides. *(sources : [77], [73], [47], [49])*



liquide	η (Pa.s) (à 25°C)
eau	$8.93.10^{-4}$
glycérol	0.934
huile silicone V20	$20 \cdot 10^{-3}$
huile silicone V350	$350 \cdot 10^{-3}$
huile de ricin	1 ± 0.1
dodécane	$1.383.10^{-3}$

FIGURE 1.3 – *(à gauche)* Courbe contrainte en fonction du taux de déformation pour un liquide newtonien de viscosité 180 Pas. *(à droite)* Viscosité de quelques liquides simples. *(sources : [45], [3], données fabricant pour les huiles silicone)*

le tableau de la figure 1.3. D'un point de vue microscopique, ces liquides newtoniens ont en commun d'être constitués de petites molécules (quelques angström). Ces petites molécules se ré-arrangent rapidement au sein de l'environnement formé par leurs proches voisines. En effet, si l'on définit leur temps de relaxation θ comme la durée nécessaire à une molécule pour diffuser sur une distance de l'ordre de sa taille (rayon r), et ainsi perdre la mémoire de la position précédemment imposée, on a [14] :

$$\theta \sim \frac{r^2}{D} \sim \frac{6\pi\eta r^3}{k_B T} \tag{1.4}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité du liquide et $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$ est le coefficient de diffusion de la molécule dans le liquide. Ce temps est très faible pour les liquides constitués de petites molécules. Ainsi, pour une molécule d'eau diffusant dans l'eau, on trouve $\theta \sim 10^{-12}$ s à température ambiante. Ce temps est toujours beaucoup plus faible que le temps caractéristique $1/\dot{\gamma}$ des écoulements appliqués, ce qui conduit macroscopiquement à un comportement newtonien (par exemple expliqué par le modèle d'Eyring [22]).

III - Fluide complexe

On appelle complexes les fluides qui possèdent une échelle de longueur interne intermédiaire entre celle des molécules qui les constituent et la taille caractéristique de l'écoulement. Ces gros objets constitutifs du fluide peuvent être des chaînes de polymère, des assemblages de tensio-actifs concentrés, ou des inclusions (telles que des gouttes, bulles, particules, micelles géantes...) en suspension concentrée dans un liquide.

1 . Cas général

Le temps de relaxation de ces gros objets est bien supérieur à celui des molécules des liquides simples. Pour une inclusion de rayon $r = 1$ μm soumise à l'agitation thermique à température ambiante dans de l'eau, par exemple, on trouve $\theta \sim 1$ s. Ce temps caractéristique est comparable à celui des sollicitations que l'on peut appliquer au fluide et il faut donc distinguer deux régimes : $\dot{\gamma} < 1/\theta$, pour lequel le fluide peut relaxer, et $\dot{\gamma} > 1/\theta$, pour lequel les relaxations internes du fluide sont figées. Les fluides complexes ne vérifient donc pas la relation linéaire entre contrainte et taux de cisaillement qui caractérise les liquides newtoniens. Si par ailleurs le comportement du fluide ne dépend pas de son histoire de cisaillement, la contrainte est alors une fonction du taux de cisaillement et on peut définir une viscosité apparente du fluide comme étant le rapport entre contrainte et taux de cisaillement. Pour certains fluides, cette viscosité apparente décroît avec le taux de cisaillement : ils sont dit rhéofluidifiants. C'est le cas du sang, par exemple. Pour d'autres au contraire, la viscosité apparente augmente avec le taux de cisaillement. Parmi ces fluides dits rhéoépaississants, on trouve des suspensions très concentrées de particules solides, comme les pâtes obtenues à base de fécule de maïs dans l'eau (couramment disponible sous la marque Maïzena).
Certains fluides ne peuvent pas s'écouler en dessous d'une contrainte critique, c'est pourquoi on les appelle "à seuil". C'est le cas des matériaux d'aspect pâteux comme les gels, les crèmes ou les boues qui nécessitent de leur fournir une quantité minimum d'énergie pour les mettre en écoulement. Ces matériaux présentent un comportement intermédiaire entre

solide et liquide. Sollicités en-dessous de leur contrainte seuil, ils se déforment comme des solides, accumulant déformation élastique et plastique. Pour des contraintes supérieures à la contrainte seuil, ils se mettent à couler, avec une viscosité apparente qui là encore dépend du taux de cisaillement appliqué. Les mécanismes physiques à l'origine de l'élasticité des fluides à seuil, qui en font des solides "mous" aux faibles déformations, peuvent rester à l'œuvre en écoulement : le fluide en écoulement est alors élasto-visco-plastique [4].

2 . Fluide de Herschel-Bulkley

Les fluides à seuil dits simples possèdent une loi de comportement macroscopique indépendante de l'histoire de cisaillement du matériau. Parmi eux, ceux qui vont nous intéresser pour la suite de l'étude possèdent une loi de comportement qui peut être modélisée par une équation de Herschel-Bulkley :

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_y + k\dot{\gamma}^n \tag{1.5}$$

où τ_y est la contrainte seuil du matériau et k, appelée consistance, est une signature des effets visqueux en régime liquide. L'indice de rhéofluidification n caractérise le régime d'écoulement à l'état liquide : rhéofluidifiant si $n < 1$, rhéoépaissisant si $n > 1$. Pour le cas particulier $n = 1$, on parle de fluide de Bingham. Les mousses, les émulsions concentrées, les suspensions concentrées de particules colloïdales sont des exemples de fluides à seuil dont le comportement en écoulement est bien décrit par la loi de Herschel-Bulkley. En dessous de leur contrainte seuil et pour de petites déformations, ces fluides se comportent comme des solides élastiques [22].

C - Suspensions

Les suspensions sont des systèmes composés de deux phases : des inclusions qui peuvent être des particules solides, des gouttes de liquide, des bulles de gaz de diverses formes et tailles, sont dispersées dans un fluide porteur qui constitue la phase continue. De nombreux matériaux d'origine naturelle, comme les boues ou les magmas chargés en cristaux, ou d'utilisation industrielle, comme les mortiers ou le dentifrice, sont des suspensions.

I - Fluide newtonien

Nous commençons par nous intéresser au cas où le fluide porteur est newtonien, de viscosité η_0.

1 . Suspension de sphères dures dans un liquide newtonien

On s'intéresse à une suspension de sphères dures non-colloïdales, dispersées dans un liquide newtonien. Les particules n'interagissent que par répulsion stérique. Pour une suspension diluée, l'écoulement autour d'une sphère n'est pas sensible à la présence des autres particules, et la suspension dans son ensemble se comporte comme un fluide newtonien. La viscosité η de ce fluide équivalent est supérieure à celle du fluide porteur, et augmente linéairement avec la fraction volumique Φ de solide [28] :

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\Phi) \tag{1.6}$$

D'un point de vue microscopique, l'ajout des particules conduit à l'introduction de parois solides dans le fluide (la surface des grains, à laquelle la vitesse relative du fluide par rapport aux grains s'annule). Ces parois perturbent localement le champ de vitesse et font augmenter la dissipation totale dans la suspension, mais cette perturbation s'atténue sur une distance très inférieure à la distance inter-particulaire dans la suspension.

Lorsque la fraction volumique de solide dépasse quelques pour-cents, des interactions hy-

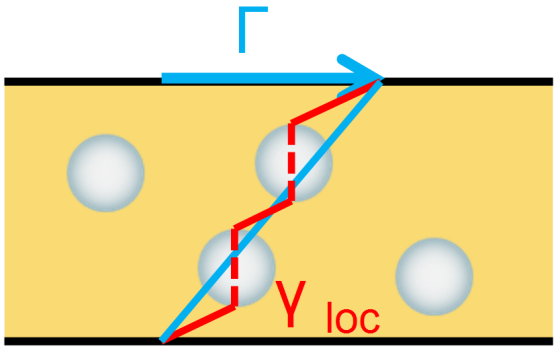


FIGURE 1.4 – Schéma d'une suspension dans un écoulement de cisaillement simple. La déformation Γ est appliquée à l'ensemble de la suspension, et se transmet uniquement dans le fluide, qui est soumis à la déformation γ_{loc}, plus élevée que Γ.

drodynamiques apparaissent entre les particules, qui se traduisent par des corrections de viscosité d'ordre supérieur en Φ (à l'ordre 2 pour les interactions de paires, par exemple [58]). Lorsque l'on cisaille l'ensemble de la suspension, toute la déformation est accommodée par le fluide porteur puisque les particules ne peuvent pas se déformer : cet effet est illustré schématiquement sur la figure 1.4. Le taux de cisaillement local, dans le fluide entre les particules, est plus élevé que le taux de cisaillement macroscopique appliqué à l'ensemble de la suspension, ce qui provoque une augmentation de la dissipation et donc de la viscosité de la suspension.

Pour des fractions volumiques plus élevées, la viscosité augmente fortement avec Φ. Sa divergence pour une fraction critique est bien représentée par la loi empirique de Krieger-Dougherty [41]

$$\eta = \eta_0 (1 - \frac{\Phi}{\Phi_{div}})^{-\hat{\eta}\Phi_{div}} \tag{1.7}$$

où Φ_{div} est une fraction volumique de divergence de la viscosité (de l'ordre de 0.6 pour des sphères monodisperses), et $\hat{\eta}$ la viscosité intrinsèque de la suspension. Le choix $\hat{\eta} = 2.5$ permet de retrouver la cohérence avec la limite diluée. Des mesures expérimentales de viscosité de suspensions de particules solides dans un liquide newtonien sont représentées en grandeurs adimensionnées sur la figure 1.5. La loi de Krieger-Dougherty est également tracée sur ce graphe. Elle reproduit bien l'augmentation linéaire de viscosité avec Φ pour les faibles fractions volumiques, et la divergence de viscosité observée au voisinage de Φ_{div}.

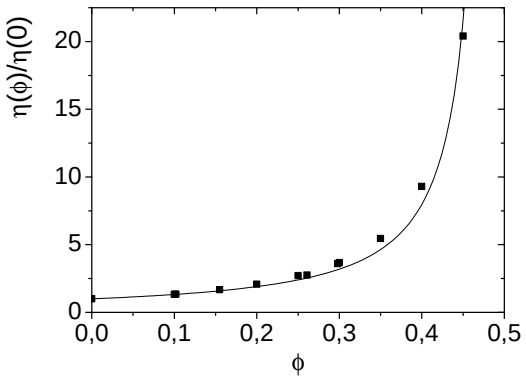


FIGURE 1.5 – Viscosité adimensionnée par celle de la phase continue pour des suspensions de billes de verre dans un liquide newtonien (■ : données expérimentales). La courbe en trait plein est la loi de Krieger-Dougherty, avec $\Phi_{div} = 0.50$. *(données retracées de Lewis et Nielsen [44])*

2 . Suspension de bulles dans un liquide newtonien

Si l'on remplace les particules solides par des bulles en fraction volumique ϕ, un mécanisme physique supplémentaire apparaît car les bulles sont plus "molles" que des particules solides : elles peuvent se déformer sous l'action d'une contrainte suffisante. Rust et Manga [69, 68] ont mesuré la viscosité de suspensions de bulles dans la mélasse, sirop de sucre très visqueux mais newtonien. Leurs expériences montrent que les suspensions obtenues ne sont pas newtoniennes : la viscosité relative de la suspension dépend fortement

du taux de cisaillement appliqué pour la mesure et passe d'un plateau de viscosité croissante avec ϕ à bas taux de cisaillement, à un plateau de viscosité décroissante avec ϕ aux forts taux de cisaillement (voir figure 1.6). La visualisation de la suspension montre que les bulles sont majoritairement sphériques dans l'écoulement à bas taux de cisaillement, alors qu'elles sont déformées par les forts cisaillements. Ce changement de morphologie des bulles s'explique par la compétition entre deux types de contraintes s'appliquant à la surface des bulles. D'une part la tension de surface s'exerçant à l'interface entre la bulle et le liquide tend à minimiser l'aire de l'interface et donc à donner une forme sphérique à la bulle. D'autre part, la contrainte visqueuse dans le fluide cisaillé autour de la bulle tend à déformer la bulle dans l'écoulement. La compétition entre ces deux phénomènes peut être quantifiée par un nombre capillaire (sans dimension) que l'on peut qualifier de visqueux

$$Ca_{visq} = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\sigma / R} \tag{1.8}$$

où σ est la tension de surface entre le gaz et le liquide et R le rayon de la bulle. Pour $Ca_{visq} \ll 1$, les effets capillaires dominent et la bulle est sphérique. Pour $Ca_{visq} \gg 1$, les effets de contrainte visqueuse exercée par le fluide environnant sont dominants et la bulle se déforme.
Dans la limite $Ca_{visq} \ll 1$, les auteurs observent que la viscosité de la suspension augmente avec ϕ. On s'attend à ce que pour les faibles fractions volumiques en gaz cette augmentation se fasse selon l'expression suivante (la dérivation théorique se trouve par exemple dans Mewis et Wagner [58]) :

$$\eta = \eta_0 (1 + \phi) \tag{1.9}$$

Cette croissance est plus faible que pour les suspensions diluées de sphères dures. Dans le cas des suspensions de bulles, la concentration de cisaillement dans le fluide entre les inclusions est aussi présente, mais les interfaces libres à la surface des bulles (au sens où le fluide glisse à l'interface) réduisent l'augmentation globale de viscosité dans la suspension. Aux forts taux de cisaillement, cet effet, couplé à la déformation des bulles, prédomine sur la concentration du cisaillement dans le fluide et provoque la chute de la viscosité avec ϕ.

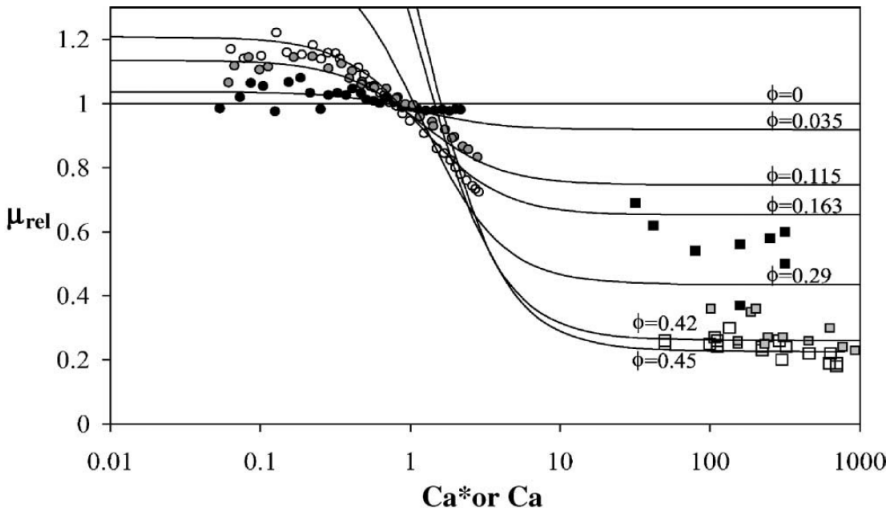


FIGURE 1.6 – Viscosité adimensionnée par celle du fluide porteur, en fonction du nombre capillaire visqueux, pour des supensions de bulles dans un liquide newtonien. *(d'après Rust et Manga [69])*

Ces mesures ont été réalisées en écoulement permanent, ce qui implique que les bulles "déformables" au sens où la contrainte visqueuse l'emporte sur la capillarité sont effectivement étirées le long des lignes de courant. Llewellin et al. [46] ont réalisé des mesures en régime oscillant également sur des suspensions de bulles dans la mélasse, en appliquant des oscillations de fréquence croissante. L'amplitude de la contrainte oscillante étant fixée, à haute fréquence l'amplitude de la déformation est très faible et les bulles restent donc sphériques. Ils observent que la réponse du système est essentiellement visqueuse, et que la viscosité relative de la suspension décroît avec ϕ. Cette décroissance est bien décrite par l'expression théorique dérivée pour le régime dilué :

$$\eta = \eta_0(1 - \frac{5}{3}\phi) \tag{1.10}$$

Les points expérimentaux obtenus par les auteurs, ainsi que la fonction donné par l'équation 1.10, sont tracés sur la figure 1.7.

La définition d'un nombre capillaire dynamique introduit par les auteurs

$$Ca_d = \lambda\omega \tag{1.11}$$

où λ est le temps de relaxation des bulles (échelle de temps caractéristique sur laquelle la bulle change de forme en réponse à l'écoulement, estimée à 3000 s par les auteurs) et ω la pulsation des oscillations, permet de comprendre ce résultat : ce nombre capillaire qui compare le temps de relaxation des bulles à la période des oscillations est toujours grand dans l'expérience, et les bulles n'opposent donc aucune résistance à la déformation. La viscosité du gaz qui les compose étant négligeable devant celle du fluide porteur, elles

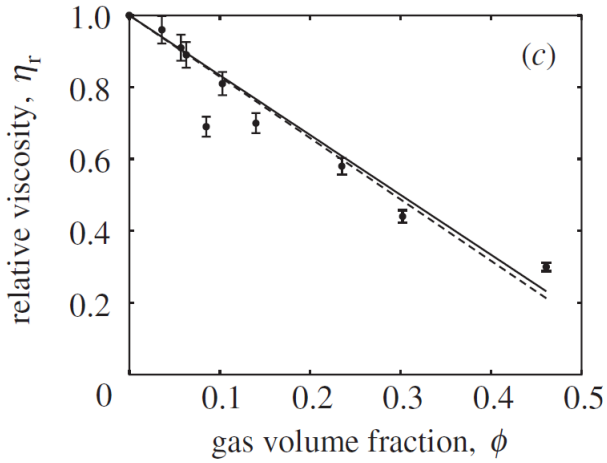


FIGURE 1.7 – Viscosité adimensionnée par celle du fluide porteur en fonction de la fraction volumique en gaz pour les suspensions de bulles étudiées à haute fréquence. La courbe en trait plein est le tracé de la fonction $1 - \frac{5}{3}\phi$. *(d'après Llewellin et al. [46])*

se comportent comme des "cavités" dans le fluide et font chuter la viscosité de la suspension.

II - Fluide complexe

Le cas des suspensions dans un fluide complexe ajoute une inconnue par rapport au problème des suspensions dans un fluide newtonien : la viscosité apparente du fluide interstitiel est inconnue, puisqu'elle dépend du taux de cisaillement entre les inclusions, lui-même inconnu.

1 . Suspension de sphères dures dans un fluide complexe

De nombreux travaux se sont intéressés à la rhéologie des suspensions de particules rigides dans une matrice polymère, dont le comportement est généralement visco-élastique et rhéofluidifiant. Ces matrices de polymère fondu dans lequel sont dispersées des inclusions solides (telles que des billes de verre, d'oxydes minéraux ou de polymère) ont de nombreuses applications industrielles en raison de la variété de comportements que peuvent présenter ces composites [58, 42].
La figure 1.8 présente l'allure des courbes de viscosité mesurée en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de billes de verre dans un polymère fondu [66]. Le polymère en l'absence d'inclusions présente un comportement rhéofluidifiant. En présence d'inclusions, l'allure générale de la dépendance de la viscosité avec le taux de cisaillement reste la même, mais deux effets apparaissent : d'une part les courbes se décalent vers des

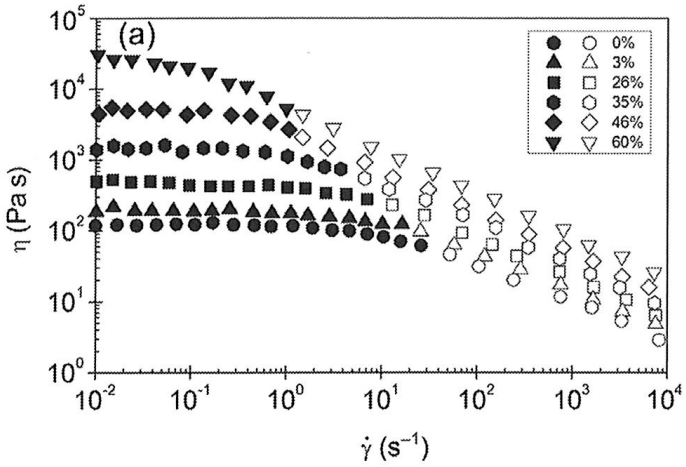


FIGURE 1.8 – Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des supensions de billes de verre de diamètre 15 μm dans un polymère thermoplastique. Les symboles vides marquent le régime de décroissance en loi de puissance de la viscosité, observé sur les suspensions comme sur le fluide interstitiel. *(figure tirée de Mewis et Wagner [58], d'après Poslinski et al. [66])*

viscosités plus élevées quand la fraction volumique de solide augmente. L'ajout des inclusions augmente donc la dissipation dans la suspension. D'autre part, l'apparition du régime rhéofluidifiant se fait pour des taux de cisaillement d'autant plus faibles que la fraction volumique de solide Φ augmente. Cette fluidification du milieu pour des taux de cisaillement appliqués plus faibles est une signature de l'effet de concentration du cisaillement entre les inclusions, déjà rencontré dans le cas des suspensions dans un liquide newtonien (voir figure 1.4). Le fluide accommodant la totalité du cisaillement appliqué à l'ensemble de la suspension, le taux de cisaillement est plus élevé dans le fluide entre les grains que dans le fluide en l'absence d'inclusions. Cette augmentation locale du cisaillement se couple à la rhéologie du fluide interstitiel : pour un taux de cisaillement macroscopique appliqué à l'échantillon, la viscosité du fluide à $\Phi = 0$ peut se situer sur le plateau newtonien, mais le taux de cisaillement local dans une suspension à $\Phi > 0$ peut être lui suffisamment élevé pour sortir du régime newtonien. Le plateau newtonien est donc d'autant plus réduit que la fraction volumique en solide augmente.

Cet effet se retrouve aussi dans l'augmentation de la viscosité relative dans chaque régime, plateau newtonien ou fluide rhéofluidifiant : la viscosité augmente avec Φ dans ces deux régions, mais moins fortement dans la zone rhéofluidifiante. En effet, l'augmentation du taux de cisaillement local provoque aussi localement la chute de la viscosité du fluide porteur.

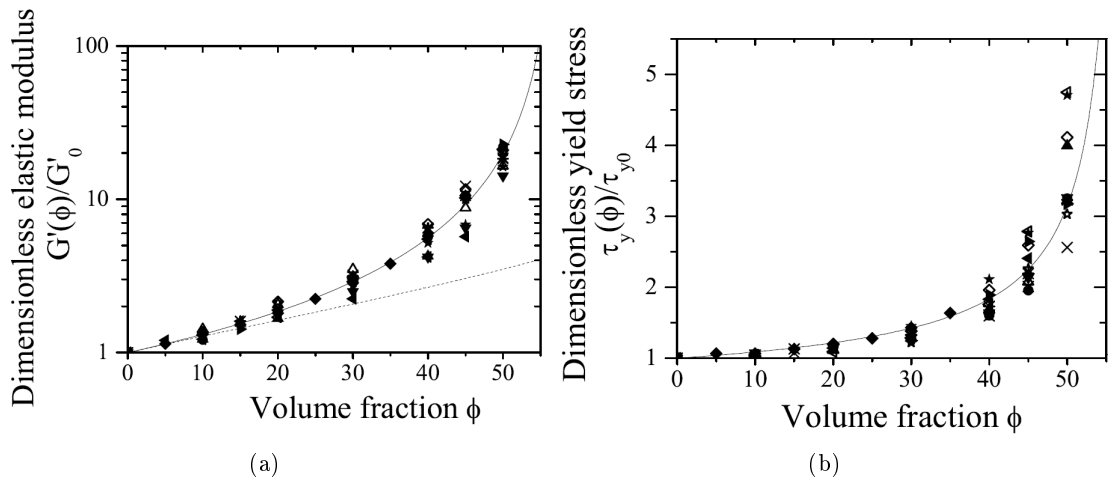
2 . Cas particulier des suspensions de billes dans un fluide de Herschel-Bulkley

Les suspensions de particules dans un fluide à seuil présentent elles aussi des applications pratiques importantes et c'est par ce biais qu'elles ont d'abord été étudiées : débris dans une coulée de boue ou granulats dans un mortier à l'état frais, par exemple, sont des suspensions de particules solides dans un fluide à seuil [23]. Elles ont été étudiées d'un point de vue plus modèle par l'ajout de particules sphériques dans des pâtes d'argile [1] ou des pâtes de ciment [31].
Une approche plus générale du comportement des suspensions de particules solides dans les fluides à seuil a été proposée par Mahaut et al. [53], qui s'affranchit de la nature exacte des particules et du fluide porteur pour extraire le comportement d'une suspension de sphères dures dans un fluide de Herschel-Bulkley. Cette approche expérimentale est complétée par une approche de modélisation micro-mécanique [15], qui rend bien compte des résultats obtenus.
Pour des contraintes appliquées faibles devant la contrainte seuil, les suspensions se comportent comme des solides élastiques, dont le module de cisaillement augmente avec la fraction volumique en solide Φ. Cette augmentation suit une loi de Krieger-Dougherty, comme on peut s'y attendre en se rappelant de la dépendance en Φ de la viscosité d'une suspension de particules dans un liquide newtonien, et en remarquant que ces deux problèmes sont formellement analogues : on s'intéresse à l'évolution avec Φ d'une propriété du matériau qui dépend linéairement de la sollicitation appliquée. Les points expérimentaux obtenus par les auteurs ainsi que l'ajustement par la loi de Krieger-Dougherty sont représentées sur la figure 1.9a.

La contrainte seuil de la suspension augmente elle aussi avec Φ, mais dans une moindre mesure, comme on peut le voir sur la figure 1.9b. L'augmentation de la contrainte seuil avec la fraction volumique en solide peut être prédite par une estimation micro-mécanique. Pour une distribution isotrope des grains dans le fluide et si toute la dissipation énergétique a lieu dans la phase continue, on peut relier l'augmentation du seuil de plasticité de la suspension à celle de sa réponse linéaire $g(\Phi)$ [15] :

$$\frac{\tau_y(\Phi)}{\tau_y(0)} = \sqrt{(1-\Phi)g(\Phi)} \tag{1.12}$$

$g(\Phi)$ peut être la viscosité adimensionnée de la suspension en écoulement si elle newtonienne, ou le module élastique ou visqueux adimensionné de la suspension. Expérimentalement, c'est le module élastique des suspensions qui a été mesuré, on peut donc en prenant $G'(\Phi)/G'(0)$ comme mesure de $g(\Phi)$ prédire la contrainte seuil des suspensions à partir de la mesure de leur module élastique. Une démonstration reposant sur une approche énergétique de ce lien entre contrainte seuil et module élastique adimensionnés est donnée en



(a) (b)

FIGURE 1.9 – a) Module élastique adimensionné par celui du fluide porteur en fonction de la fraction volumique en solide Φ. La courbe en trait plein est la loi de Krieger-Dougherty. b) Contrainte seuil adimensionnée par celle du fluide porteur, en fonction de Φ. La courbe est issue du modèle de micro-mécanique (équation 1.12). *(figures tirées de Mahaut et al. [53])*

annexe A. Cette prédiction sans paramètre ajustable est tracée en trait plein sur les points expérimentaux de la figure 1.9b et est en très bon accord avec les données mesurées, bien que la dispersion des points expérimentaux augmente au voisinage de Φ_{div}.

La mesure de la viscosité en écoulement est expérimentalement plus délicate en raison du problème de la migration des particules qui apparaît pour de grandes déformations. Des mesures de rhéométrie classique complétées par imagerie IRM pour obtenir le profil de vitesse et le profil de fraction volumique dans la suspension en écoulement montrent que la suspension s'écoule en suivant une loi de Herschel-Bulkley de même indice que le fluide porteur (conformément à la prédiction théorique [15]), mais dont la consistance augmente avec l'ajout de particules. L'approche micro-mécanique permet, sous les mêmes hypothèses que pour la formule 1.12, de prévoir ce résultat en reliant l'augmentation de consistance à celle de la réponse linéaire $g(\Phi)$ [15] :

$$\frac{k(\Phi)}{k(0)} = \sqrt{\frac{(g(\Phi))^{n+1}}{(1-\Phi)^{n-1}}} \tag{1.13}$$

Les points expérimentaux et l'estimation micro-mécanique sont tracés sur la figure 1.10. L'accord est là encore bon entre prédiction du modèle et données mesurées.

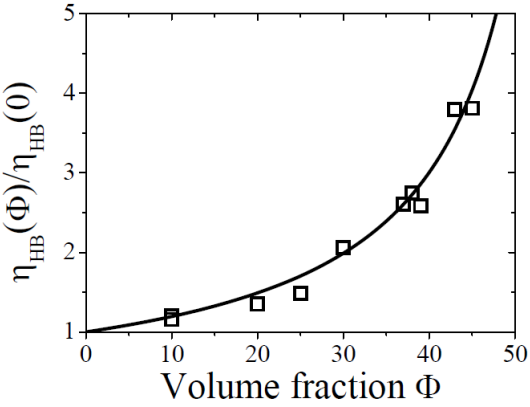


FIGURE 1.10 – Consistance adimensionnée par celle du fluide portur en fonction de la fraction volumique en solide. *(figure tirée de Ovarlez [60])*

3 . Objet de ce travail : suspensions de bulles dans un fluide de Herschel-Bulkley

La démarche qui motive notre travail est assez similaire à celle qui a été mise en œuvre pour l'étude des suspensions de sphères dures dans les fluides à seuil. Cependant, une différence importante, source d'une complexité supplémentaire, apparaît dans l'étude des suspensions de bulles : la déformabilité des bulles, déjà mise en évidence dans les liquides newtoniens, sera un ingrédient additionnel à prendre en compte. Par ailleurs, cette déformabilité permet aux bulles d'atteindre dans un liquide des fractions volumiques de gaz supérieures à la fraction d'empilement compact ordonnée accessible aux sphères dures. Ce nouveau domaine de fractions volumiques, inexistant pour les sphères dures, est celui de la mousse de fluide à seuil et définira tout un nouveau champ à explorer en plus de celui des suspensions de bulles dans les fluides à seuil. La fraction volumique exacte d'apparition du régime mousse est un sujet d'étude en soit, dans la suite nous appellerons donc "suspensions" les échantillons contenant jusqu'à environ 50% en volume de gaz. Après la description des systèmes expérimentaux, nous commencerons par l'étude de ces suspensions (chapitre 3). La définition exacte et l'étude du régime des mousses de fluide à seuil feront l'objet du chapitre 6.

2

Matériaux et procédures expérimentales

Ce chapitre présente les fluides à seuil aérés modèles que nous avons formulés pour cette étude, puis les procédures de mesure que nous appliquées pour caractériser nos suspensions. Le tableau récapitulatif en fin de chapitre regroupe les propriétés physico-chimiques et rhéologiques des suspensions de bulles dans des fluides à seuil modèles que nous avons étudiées.

Sommaire

A - Matériau modèle **31**

I - Fluide à seuil 31

1 . Généralités sur les émulsions 31

2 . Techniques d'émulsification 32

a) Mixer Silverson 33

b) Émulsificateur de Couette 33

3 . Caractérisation microscopique 36

a) Microscopie 36

b) Granulométrie laser 36

4 . Caractérisation macroscopique 37

II - Mousse 40

1 . Techniques de production 40

2 . Caractérisation physico-chimique 44

a) Tension de surface à l'équilibre 44

b) Dynamique 44

III - Suspensions 45

1 . Méthodes de préparation 45

a) Mélange 45

b) Bullage milli-fluidique 47

2 . Mesure de la fraction en gaz - stabilité 48

B - Mesures rhéométriques **49**
I - Géométries employées 49
1 . Plans parallèles 50
2 . Géométries de Couette cylindriques 51
a) Module élastique 53
b) Contrainte seuil 53
c) Loi de comportement en écoulement 54
II - Procédures de mesures 55
1 . Modules 55
a) Modules à 1 Hz 55
b) Balayage en fréquence 55
c) Superposition d'une oscillation et d'un écoulement 57
2 . Contrainte seuil 59
3 . Loi de comportement en écoulement 60

A - Matériau modèle

Pour préserver la généralité de l'étude et travailler avec des matériaux bien caractérisés, que nous pourrons adapter à nos besoins, nous réalisons cette étude expérimentale sur des fluides à seuil aérés modèles. La majorité de ces matériaux modèles sont obtenus par un procédé inspiré de pratiques industrielles : un fluide à seuil est mélangé avec une mousse aqueuse produite séparément. La première partie de ce chapitre présente la méthode de préparation du fluide à seuil modèle (une émulsion concentrée), puis celle de la mousse et enfin la procédure de mélange qui aboutit aux fluides à seuil aérés qui seront caractérisés par rhéométrie.

I - Fluide à seuil

Les fluides à seuil modèles avec lesquels nous travaillons sont des émulsions concentrées dont la formulation et la caractérisation au laboratoire nous permettent d'ajuster finement la physico-chimie et les propriétés rhéologiques. Par ailleurs, les études précédentes sur les suspensions de billes dans les fluides à seuil, menées avec plusieurs fluides à seuil modèles, ont conclu que l'émulsion était un bon modèle de fluide à seuil simple [53].

1 . Généralités sur les émulsions

Les émulsions sont des systèmes biphasiques formés de gouttes d'un premier liquide (la phase dispersée) qui baignent dans un second liquide (la phase continue). Phase dispersée et phase continue doivent naturellement être constituées de deux liquides non miscibles, par exemple une phase aqueuse et une huile. La non-miscibilité des deux liquides implique qu'il existe une tension interfaciale entre les deux phases, qui tend à minimiser l'aire de contact entre les deux phases, et donc à déstabiliser l'émulsion en un système où toute l'huile (moins dense) surnage à la surface de l'eau : l'émulsion démixe. Pour stabiliser l'émulsion, il faut abaisser cette tension interfaciale par l'ajout d'un tensio-actif. En se plaçant à la surface des gouttes, le tensio-actif permet en outre d'éviter leur coalescence.
Les tensio-actifs que nous avons utilisés sont le bromure de tétradécyltriméthyl-ammonium (TTAB dans toute la suite), le dodécylsulfate de sodium (SDS), le polysorbate 20 (Tween20) et le Forafac® (tensio-actif fluoré commercialisé par DuPont™). Ces tensio-actifs, dont certains sont chargés (TTAB, SDS) et d'autres non (Tween, Forafac) possèdent une encombrante tête hydrophile et une chaîne hydrophobe relativement courte. Cette géométrie permet de les utiliser pour formuler des émulsions directes (gouttes d'huile dans une phase aqueuse) qui sont celles que nous utiliserons par la suite. Par ailleurs, lorsque l'on dissout ces tensio-actifs dans l'eau, une partie d'entre eux se placent en monocouche à l'interface eau/air (le reste formant des micelles dans la solution), ce qui abaisse la tension de surface de la phase aqueuse. Ces tensio-actifs permettent donc aussi de stabiliser des mousses

aqueuses, propriété que nous exploitons pour nos systèmes.

Pour une fraction volumique en phase dispersée supérieure à la fraction volumique d'empilement compact aléatoire, les gouttes de la phase dispersée sont comprimées dans la phase continue et l'émulsion se comporte comme un fluide à seuil simple (voir paragraphe 4 pour la description rhéologique). Nous utilisons donc des émulsions concentrées comme fluides à seuil modèles dans nos expériences. D'un point de vue microscopique, l'émulsion est un système dont la taille caractéristique de la microstructure peut être facilement contrôlée puisque fixée par la taille des gouttes. Pour pouvoir étudier l'effet de cette échelle de longueur dans l'émulsion, nous souhaitons travailler avec des émulsions faites de gouttes de taille bien contrôlée (monodisperses) et si possible pouvant être librement choisie dans une gamme assez étendue.
Pour définir le caractère monodisperse d'une émulsion, nous utilisons le critère défini par Mabille et al. [50] pour leur procédé de fabrication d'émulsions calibrées. La polydispersité de l'émulsion est quantifiée par

$$U = \frac{1}{d(0.5)} \frac{\sum_i V_i |d(0.5) - d_i|}{\sum_i V_i} \tag{2.1}$$

où i est une somme sur les particules (gouttes), V_i le volume de la particule i, d_i son diamètre et $d(0.5)$ la médiane de la distribution de taille pondérée en volume. U mesure la dispersion de la distribution de taille des gouttes pondérée en volume autour de sa médiane. En suivant Mabille et al., nous considérerons qu'une émulsion est monodisperse si $U \leq 20\%$. Toutes les émulsions que nous avons fabriquées, excepté l'émulsion 2, satisfont ce critère.

2 . Techniques d'émulsification

Pour produire une émulsion à partir de deux liquides non miscibles, il faut disperser l'un sous forme de gouttes dans le second. Le mécanisme de l'émulsification repose donc sur le fractionnement de gouttes de la phase dispersée dans la phase continue. Un moyen mécanique de réaliser ce fractionnement est de cisailler l'ensemble des deux liquides. Le critère de rupture d'une goutte isolée d'un liquide 1 dans un liquide 2 dans un écoulement de cisaillement simple a été étudié par Taylor [75]. La goutte dans le fluide cisaillé est soumise à deux types de contraintes : la contrainte visqueuse du fluide cisaillé autour d'elle tend à l'étirer le long des lignes de courant, tandis que la contrainte capillaire à l'interface de la goutte résiste à la perte de la forme sphérique. Le critère de rupture de la goutte est

FIGURE 2.1 – Tête du mixer Silverson. Le croisillon tourne à haute vitesse à l'intérieur d'un grillage cylindrique.

ainsi une fonction d'un nombre capillaire qui compare ces deux contraintes

$$Ca = \frac{\eta \dot{\gamma} r}{\Sigma} \tag{2.2}$$

(où η est la viscosité du fluide porteur, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement appliqué, r le rayon de la goutte et Σ la tension interfaciale entre les deux liquides) et du rapport de viscosité des deux liquides [75, 67]. Pour une formulation (nature des deux phases et du tensio-actif éventuel) donnée, la taille des gouttes obtenues est une fonction décroissante du taux de cisaillement appliqué : $r \sim 1/\dot{\gamma}$. Pour des systèmes concentrés, ce résultat n'est plus vérifié mais r reste une fonction décroissante de $\dot{\gamma}$. Les méthodes d'émulsification visent donc à appliquer le cisaillement le plus homogène possible au matériau à émulsifier, de sorte que la taille de gouttes dans l'émulsion finale soit la mieux contrôlée possible.

a) Mixer Silverson Le mixer Silverson (L4RT) permet d'émulsifier rapidement de grands volumes de matériau (de l'ordre du litre). Il est constitué d'une tête qui plonge dans les liquides à émulsifier. À l'intérieur de la tête, un croisillon tourne à vitesse contrôlée dans un grillage cylindrique (voir figure 2.1). L'espace entre le croisillon et la grille est d'environ 250 μm, de sorte que les gouttes, aspirées à travers la grille, passent par une région de haut cisaillement (environ 40000 s^{-1} à la vitesse maximale que nous avons utilisée, 6000 tours/minute) à peu près homogène avant de ressortir verticalement par le dessus ou le dessous de la tête. Nous avons utilisé cet appareil pour la fabrication des émulsions 1 et 2 (voir tableau récapitulatif à la fin du chapitre).

b) Émulsificateur de Couette Le but de cet émulsificateur (fabriqué par la société TSR à Mérignac) est d'obtenir des émulsions dont la taille de goutte

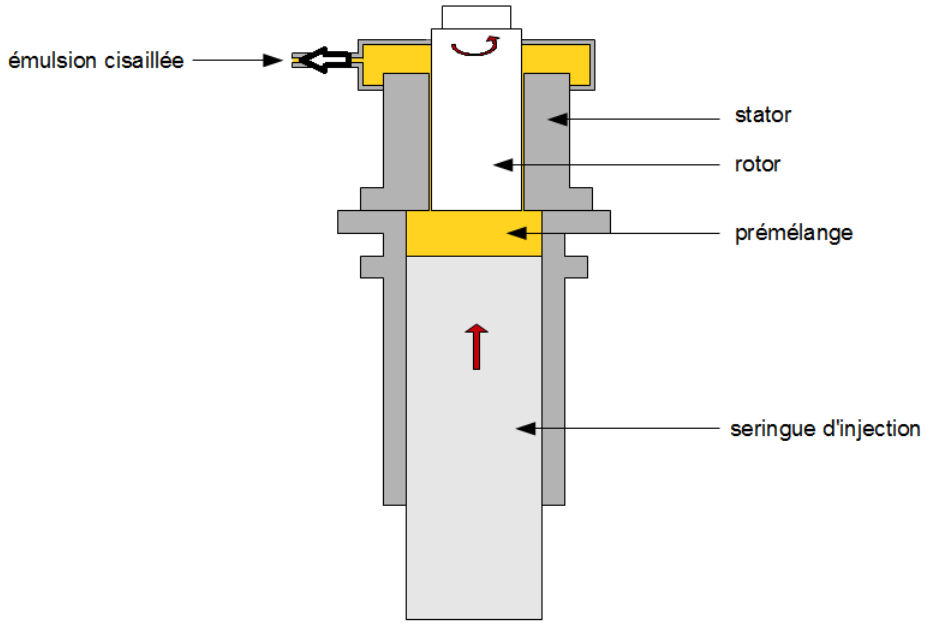


FIGURE 2.2 – Émulsificateur de Couette. L'émulsion grossière est injectée du bas vers le haut de la cellule de cisaillement, et l'émulsion calibrée ressort latéralement par le tuyau de la coupelle (à gauche).

est bien contrôlée et facilement réglable. L'émulsificateur est schématisé sur la figure 2.2. Il est constitué de deux cylindres coaxiaux sur le modèle d'une cellule de Couette pour la rhéométrie. Le cylindre externe (stator, de diamètre interne 40.085 mm ou 40.205 mm) est fixe, le cylindre interne (rotor, de diamètre 39.8 mm) tourne avec une vitesse qui peut être réglée de 3 à 600 tours/minute. L'entrefer entre le rotor et le stator que nous avons utilisé est 143 μm. L'entrefer mince entre les deux cylindres garantit l'homogénéité du taux de cisaillement appliqué, et donc le bon contrôle de la taille des gouttes en sortie. Le taux de cisaillement peut varier entre 90 et 17000 s^{-1} permettant ainsi d'obtenir a priori une large gamme de tailles de gouttes. La gamme de taux de cisaillement accessibles montre que le principal apport de l'émulsificateur de Couette par rapport au mixer Silverson n'est pas de réduire la taille des gouttes en appliquant un taux de cisaillement plus élevé, mais de resserrer a priori la distribution granulométrique en appliquant ce cisaillement de manière plus homogène dans l'émulsion.

Cet appareil n'est pas adapté pour mélanger deux liquides, il faut donc faire une première émulsion grossière à la spatule, par exemple, puis charger ce prémélange dans l'appareil pour obtenir, après cisaillement, une taille de gouttes contrôlée. La préparation des émulsions est donc plus fastidieuse. La vitesse d'injection contrôle le temps de séjour du

prémélange dans l'entrefer (entre 1 et 10 s), qui est toujours suffisant pour atteindre le régime stationnaire.
L'émulsificateur de Couette a fait l'objet d'un brevet [8] et d'un travail de thèse [51]. La taille de gouttes minimale obtenue dans ces travaux est inférieure à 0.1 μm de diamètre. La documentation du brevet stipule que les gouttes sont d'autant plus petites et que leur distribution de taille est d'autant plus étroite que le prémélange est visco-élastique, et en particulier que la phase continue du prémélange est visco-élastique. Pour vérifier cette condition, les formulations données en exemple dans le brevet contiennent soit beaucoup de tensio-actif (typiquement de l'ordre de 40% en masse de la phase aqueuse), soit un viscosifiant (Dextran) dans la phase aqueuse. Ces deux types de formulations conduisent à modifier la rhéologie de la phase aqueuse, ce que nous ne souhaitons pas faire afin de ne pas altérer le caractère de fluide à seuil simple de l'émulsion que nous allons utiliser.

Nous souhaitons élaborer une formulation permettant d'obtenir des émulsions de taille bien contrôlée, sur une large gamme, en jouant sur le taux de cisaillement appliqué. Pour cela, il faut que les gouttes obtenues au taux de cisaillement maximal soient très petites : nous espérions moins d'un micron de diamètre. Nous avons d'abord testé diverses formulations à grande fraction volumique d'huile pour que le prémélange soit visco-élastique. Les émulsions obtenues étaient polydisperses avec de grosses gouttes (plusieurs microns de rayon). Nous avons donc ensuite tenté de reproduire une des formulations utilisées par Lydiane Bécu lors de sa thèse [3] avec ce même émulsificateur, formulation pour laquelle la taille de gouttes a été mesurée par granulométrie laser à 0.33 μm de diamètre : 85% en volume d'huile de ricin est dispersé dans une solution aqueuse contenant 15% en masse de SDS. Le prémélange obtenu à la spatule est ensuite passé à l'émulsificateur de Couette à taux de cisaillement maximal. La granulométrie de l'émulsion que nous avons obtenue par ce protocole est tracée figure 2.3. La distribution de tailles des gouttes est étroite, mais centrée autour de 2 μm, ce qui est presque dix fois supérieur au diamètre attendu. La variabilité des propriétés de l'huile de ricin d'un fournisseur à l'autre est peut-être en cause (l'huile provenait de Sigma dans le cas de la thèse de Lydiane Bécu et de Fisher dans le nôtre). Plus probablement, il peut s'agir d'un effet de la température. En effet, la seule différence avec notre montage est le contrôle de la température lors de l'émulsification : notre émulsificateur de Couette n'est pas thermostaté, alors qu'une circulation d'eau du robinet avait été mise en place sur le modèle employé par Lydiane Bécu. Nous n'avons pas remarqué d'échauffement important lors de la fabrication de cette émulsion, mais la température de l'eau était peut-être inférieure à la température ambiante, à laquelle nous travaillons. Après avoir essayé diverses formulations contenant différents tensio-actifs et en plus grande quantité, ou un viscosifiant comme l'alginate de sodium, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des gouttes de rayon inférieur au micron. Nous avons donc travaillé avec des systèmes calibrés contenant des gouttes entre 2 et 10 μm de diamètre environ.

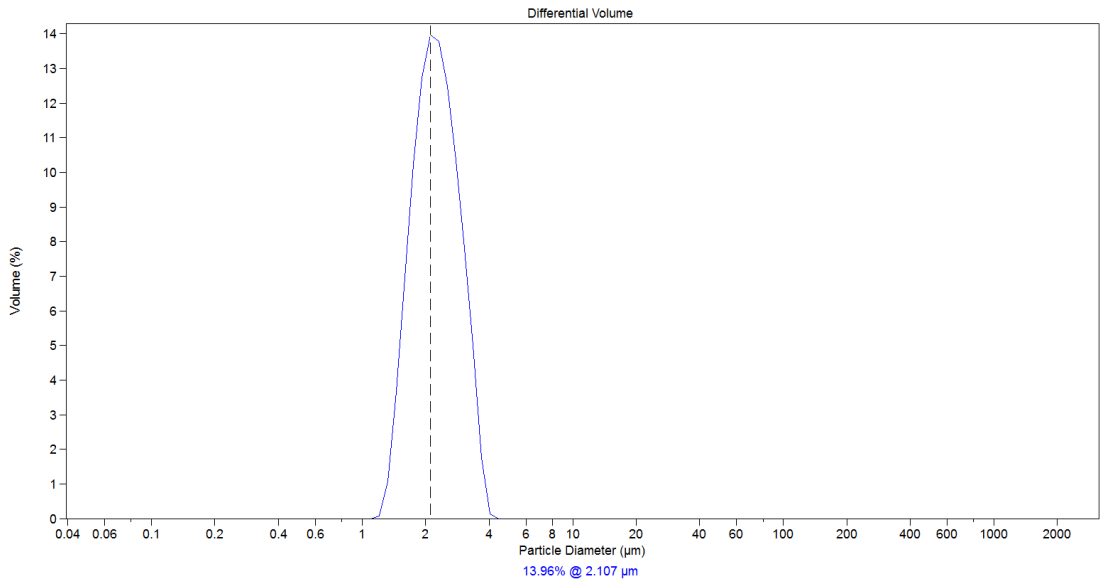


FIGURE 2.3 – Granulométrie (distribution pondérée en volume) de l'émulsion obtenue en utilisant la formulation de Lydiane Bécu lors de sa thèse. La taille de gouttes est calibrée autour de 2 μm de diamètre.

3 . Caractérisation microscopique

Deux techniques nous permettent d'étudier nos émulsions à l'échelle des gouttes : la microscopie optique et la granulométrie laser.

a) Microscopie La microscopie optique permet d'observer directement les gouttes d'émulsion. Pour mieux les voir, il faut diluer l'émulsion avec sa phase aqueuse, ce qui permet aussi de vérifier que l'émulsion est non-adhésive (l'excès de micelles de tensio-actif en solution ne crée pas de forces de déplétion attractives entre les gouttes d'huile). Toutes les émulsions que nous utilisons contiennent au maximum 3% de tensio-actif en masse de la phase aqueuse, ce qui est largement supérieur à la concentration micellaire critique des tensio-actifs utilisés et donc suffisant pour stabiliser l'émulsion, mais trop peu pour la rendre adhésive. Nos émulsions sont donc non adhésives (non floculées), comme illustré figure 2.4 pour une émulsion d'huile silicone stabilisée par du TTAB dans un mélange eau/glycérol (émulsion 3).

b) Granulométrie laser Pour obtenir précisément la distribution des diamètres de gouttes des émulsions que nous avons formulées, nous avons utilisé un

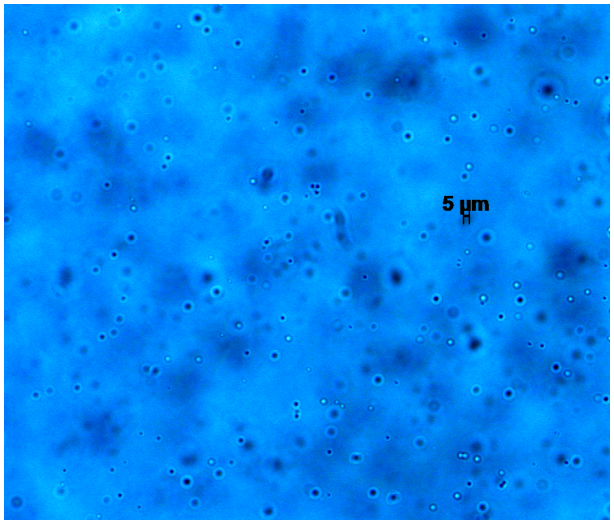


FIGURE 2.4 – Photographie d'une émulsion diluée par sa phase aqueuse observée au microscope. Les gouttes sont bien séparées, l'émulsion est non floculée.

granulomètre laser (modèle LS230 de marque Coulter Beckman) qui permet de mesurer le diamètre de particules entre 40 nm et 2 mm. Les gouttes d'émulsion sont dispersées dans un fluide porteur (de l'eau) et passent devant un faisceau laser dont elles peuvent absorber, réfléchir, réfracter, diffracter et/ou diffuser la lumière. L'analyse de la répartition angulaire de la lumière provenant des particules permet de remonter à leur distribution de taille. Plus de détails sur l'appareil, la méthode de calcul, et les constantes nécessaires (indices optiques) pour la granulométrie laser sont donnés en annexe B.

4 . Caractérisation macroscopique

Nous réalisons la caractérisation macroscopique de nos systèmes par rhéométrie. Les émulsions concentrées se comportent comme des fluides à seuil simples, ce qui les rend avantageuses comparées à d'autres suspensions concentrées qui possèdent également une contrainte seuil mais dont les propriétés rhéologiques dépendent de l'histoire du cisaillement subi par le matériau. Pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil, les émulsions concentrées se comportent comme des fluides élasto-plastiques : elles se déforment élastiquement aux très faibles contraintes, puis accumulent déformation plastique et élastique non linéaire jusqu'à céder à la contrainte seuil. Ce comportement est illustré par la réponse d'une émulsion (huile silicone V20 stabilisée par du Forafac dans l'eau, émulsion 2a) soumise à un faible taux de cisaillement constant (0.005 s^{-1}), présentée sur la figure 2.5. Au delà de la contrainte critique, l'émulsion est un fluide visco-plastique dont la loi de comportement en écoulement est bien représentée par la loi de Herschel-Bulkley : contrainte τ

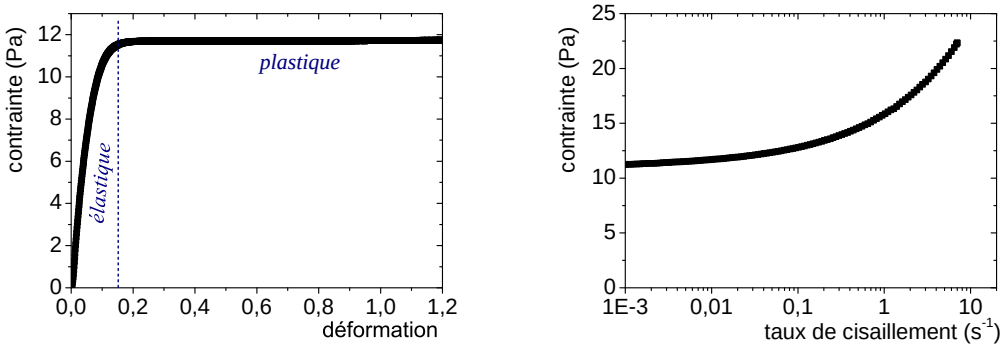


FIGURE 2.5 – Régime élasto-plastique *(gauche)* et visco-plastique *(droite)* d'écoulement d'une émulsion concentrée (émulsion 2a).

et taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sont reliés par la loi $\tau(\dot{\gamma}) = \tau_y + k\dot{\gamma}^n$, où τ_y est la contrainte seuil de l'émulsion. Le régime visco-plastique d'écoulement d'une émulsion (huile silicone V20 stabilisée par du Forafac dans l'eau, émulsion 2a) est représenté figure 2.5. L'origine de la contrainte seuil et du module élastique en régime solide dans les émulsions est capillaire : c'est parce que les gouttes comprimées les unes contre les autres résistent à la déformation que l'émulsion se comporte comme un solide mou tant que la contrainte n'est pas suffisante pour provoquer un déplacement macroscopique des gouttes. Le module élastique et la contrainte seuil des émulsions concentrées sont donc tous les deux proportionnels à Σ/r où Σ est la tension interfaciale entre la phase continue et la phase dispersée, et r le rayon des gouttes. Par ailleurs, ces deux grandeurs sont très dépendantes de la fraction volumique en phase dispersée : en dessous de la fraction volumique d'empilement compact aléatoire, les gouttes ne sont pas compressées et l'émulsion ne possède donc pas de contrainte seuil ni d'élasticité. La dépendance du module élastique et de la contrainte seuil avec la fraction volumique d'huile a été étudiée expérimentalement par Mason et al. [55, 56] pour des émulsions monodisperses. Le module élastique de l'émulsion concentrée varie linéairement avec la fraction volumique φ_h en gouttes, alors que la dépendance de la contrainte seuil avec φ_h est quadratique :

$$G'(\varphi_h) = C_1(\varphi_h - \varphi_{hc}) \tag{2.3}$$

$$\tau_y(\varphi_h) = C_2(\varphi_h - \varphi_{hc})^2 \tag{2.4}$$

où φ_{hc} est une fraction d'empilement critique (autour de 0.64). Ces deux fonctions sont tracées, ainsi que les points expérimentaux obtenus par dilution d'une émulsion (huile silicone stabilisée par du TTAB dans un mélange eau/glycérol à 47/53 en masse) sur la figure 2.6. La valeur de φ_{hc} et des coefficients C_i a été choisie pour ajuster au mieux les points expérimentaux. Le modèle proposé décrit bien la variation des grandeurs rhéologiques avec φ_h. L'extrapolation fournie par l'ajustement linéaire pour $G'(\varphi_h)$ à $\varphi_h = 1$

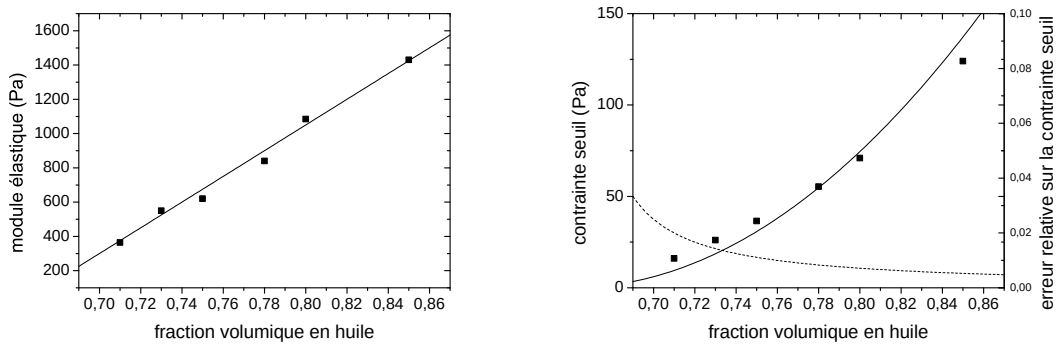


FIGURE 2.6 – Module élastique et contrainte seuil d'une émulsion monodisperse (huile de silicone V350 stabilisée par du TTAB à 3% en masse dans un mélange eau/glycérol 47/53 en masse) en fonction de la fraction volumique en phase dispersée. Les courbes en trait plein sont le tracé des équations 2.3 et 2.4, avec $\varphi_{hc} = 0.66$, $C_1 = 7500$ et $C_2 = 3800$. La courbe en trait pointillée est la variation relative de la contrainte seuil avec la fraction volumique en huile.

donne $G'(\varphi_h) = 2550$ Pa dans la limite de l'émulsion que l'on pourrait dire "sèche" par analogie avec la limite asymptotique de la mousse "sèche". Calculs théoriques [74] et simulations avec *Surface Evolver* [40] prédisent un module élastique

$$G_{sec} \sim 0.5\frac{\sigma}{R} \tag{2.5}$$

pour une mousse sèche désordonnée. En identifiant l'émulsion concentrée dans la limite $\varphi_h = 1$ à une mousse sèche, on s'attend à un module élastique

$$G'(\varphi_h = 1)_{theo} \sim 0.5\frac{\Sigma}{r} \sim 0.5\frac{9.10^{-3}}{1.10^{-6}} \sim 4500\text{Pa} \tag{2.6}$$

dont l'ordre de grandeur est compatible avec la valeur extrapolée à partir des données expérimentales.

On remarque que plus φ_h diminue, jusqu'à tendre vers φ_{hc}, plus la variation relative de G' ou τ est grande lorsque φ_h change légèrement. Cette variation relative pour un changement $\Delta\varphi_h$ de φ_h s'écrit :

$$\frac{\Delta G'}{G'(\varphi_h)} = \frac{1}{G'(\varphi_h)}\frac{\mathrm{d}G'}{\mathrm{d}\varphi_h}\Delta\varphi_h \tag{2.7}$$

L'expression est la même pour la contrainte seuil. En utilisant 2.3 et 2.4, on trouve que la variation relative du module élastique (ou de la contrainte seuil) avec φ_h est proportionnelle à $1/(\varphi_h - \varphi_{hc})$. La fonction exacte est tracée pour la contrainte seuil sur la figure 2.6. Pour ce tracé, on a pris $\Delta\varphi_h = 0.005$, ce qui est l'incertitude typiquement mesurée lors de la

dilution des émulsions (cette incertitude provient de la pesée de la phase continue ajoutée, qui est effectuée avec une précision de 0.01g). On voit que la reproductibilité des propriétés rhéologiques d'une émulsion est donc d'autant meilleure que φ_h est grand. Pour les fractions volumiques auxquelles nous travaillons l'incertitude sur la contrainte seuil induite par celle sur la fraction volumique de l'émulsion est toujours inférieure à 5%.

II - Mousse

Les mousses destinées à être mélangées avec les émulsions sont des mousses aqueuses monodisperses produites séparément. La solution moussante utilisée est choisie identique à la phase continue de l'émulsion qui sera mélangée à la mousse. Les tensio-actifs utilisés pour stabiliser les mousses sont donc les mêmes que ceux décrits pour les émulsions. Le choix d'une même physico-chimie pour la phase continue de la mousse et celle de l'émulsion permet de s'assurer que le mélange de la mousse avec l'émulsion n'introduira pas de nouvelle espèce chimique dans le système (et donc pas d'interaction susceptible d'altérer la rhéologie de l'émulsion) et que la dispersion des bulles dans l'émulsion se fera facilement.

1 . Techniques de production

Afin de faire varier la taille des bulles sur une large gamme, plusieurs techniques de production ont été utilisées pour les mousses, en fonction de la taille de bulles visée. Des bulles de 40 μm à 200 μm de rayon ont été obtenues grâce à des creusets filtrants : du diazote est soufflé à faible débit (quelques millilitres par minute) à travers un fritté de verre de porosité contrôlée situé au fond d'un creuset rempli de solution moussante (voir figure 2.7). Le choix du diazote par rapport à l'air permet de limiter la dissolution des bulles dans la phase aqueuse : le diazote est en effet cent fois moins soluble que le dioxyde de carbone et dix fois moins que le dioxygène dans l'eau [1]. La mousse est ensuite recueillie dans une colonne au-dessus du creuset. Pendant la durée de production de la mousse, puis de mélange et de mesure sur les suspensions de bulles, les bulles sont stabilisées contre la coalescence par le tensio-actif. En revanche, leur distribution de taille peut évoluer par diffusion de gaz à travers la phase aqueuse des petites bulles vers les grosses. Pour retarder l'apparition de ce phénomène appelé mûrissement d'Ostwald, une petite quantité d'un gaz très peu soluble dans la phase aqueuse (le perfluorohexane, C_6F_{14} beaucoup moins soluble dans l'eau que le diazote : sa constante de Henry est de l'ordre de 10^{-7}mol.m^{-3}.Pa^{-1} [13]) est ajoutée au diazote qui bulle dans la solution moussante [30]. La mousse est alors très stable à condition d'être isolée de l'air ambiant. En revanche, puisque la composition du gaz dans les bulles est très différente de celle de l'atmosphère, les bulles gonflent par absorption

1. La constante de Henry à 20°C de N_2 dans l'eau vaut 6.10^{-6}mol.m^{-3}.Pa^{-1}, à comparer à 1.10^{-5}mol.m^{-3}.Pa^{-1} pour O_2 et 3.10^{-4}mol.m^{-3}.Pa^{-1} pour CO_2.

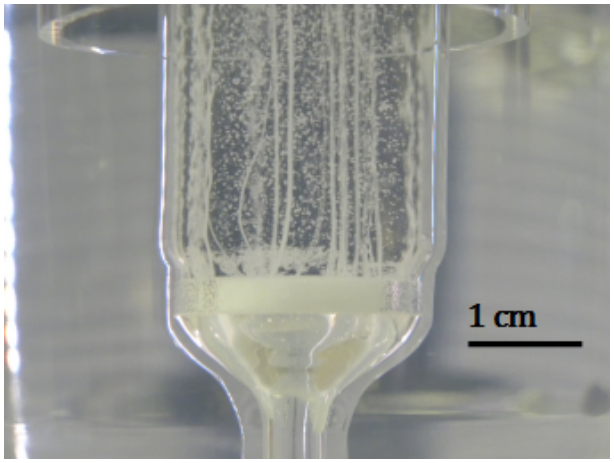


FIGURE 2.7 – Creuset filtrant rempli de solution moussante (TTAB à 2% en masse dans un mélange eau/glycérol 40/60 volumique) d'où montent des colonnes de bulles d'environ 125 μm de rayon. Le gaz est injecté par le fond du creuset à travers la pastille poreuse.

de dioxygène et de diazote au contact avec l'air. Lorsque l'on manipule la mousse (aqueuse ou mélangée avec l'émulsion), les bulles situées au contact de l'air grossissent donc, ce qui conduit soit à un échantillon dont la taille des bulles n'est pas homogène, soit à une augmentation de la polydispersité et un décalage vers un plus grand rayon moyen si on mélange la suspension. Pour limiter cet effet, la mousse qui a été au contact de l'air avant le mélange est jetée, et les mélanges mousse/émulsion sont isolés de l'air autant que possible.

Pour éviter les transferts de gaz, la colonne dans laquelle est recueillie la mousse est pré-saturée du gaz contenu dans les bulles. Elle est maintenue à pression atmosphérique pendant la production de la mousse mais isolée autant que possible de l'air extérieur. Pour obtenir de plus grosses bulles (800 μm et 1.5 mm de rayon), nous avons utilisé des aiguilles (diamètre intérieur 100 ou 150 microns) pour faire buller le gaz dans la solution moussante. Les bulles ainsi formées une à une sont parfaitement monodisperses.

Ces techniques deviennent très lentes pour les petites bulles, c'est pourquoi nous en avons employé une variante pour produire des bulles un peu plus polydisperses de 50 μm de rayon. Ce dispositif a été mis au point avec Olivier Pitois, il s'inspire d'un montage réalisé lors du stage de master de Benjamin Haffner. Il est schématisé sur la figure 2.8. Dans une jonction en T sont injectés le gaz et la solution moussante. Une mousse monodisperse de grosses bulles est ainsi formée à un débit de quelques dizaines de millilitres par minute. Cette mousse est ensuite fractionnée par passage dans des empilements de billes monodisperses. La mousse en sortie présente l'avantage d'être produite rapidement et plus facilement qu'avec un creuset filtrant pour une taille de bulles comparable.

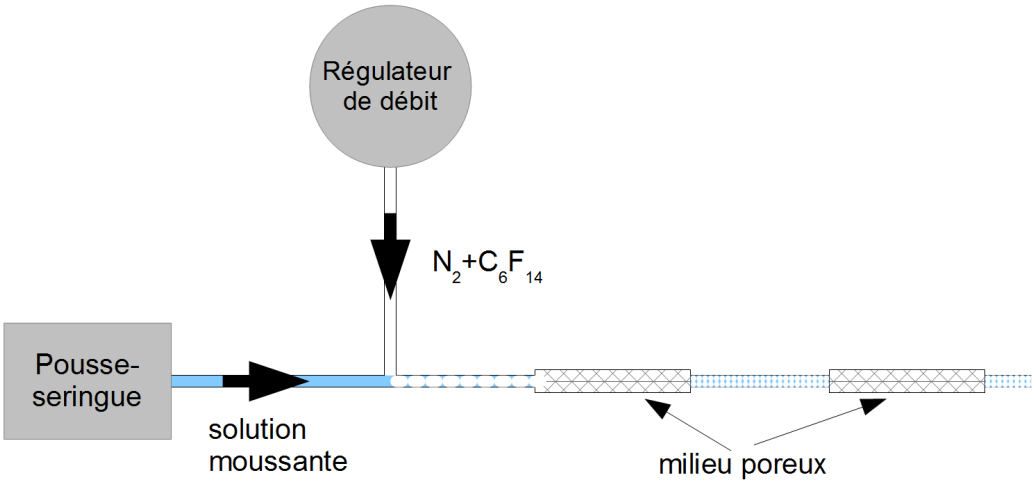


FIGURE 2.8 – Montage utilisé pour produire rapidement de la mousse avec de petites bulles (50 μm de rayon en moyenne). De grosses bulles monodisperses sont créées dans une jonction en T, puis fractionnées dans des empilements de billes monodisperses.

La taille des bulles a été mesurée soit directement sur des photographies de radeaux de bulles flottant sur un bain de solution moussante, soit en écrasant les bulles entre deux lames de verre séparées par des cales d'épaisseur précisément calibrée et inférieure au diamètre des bulles (nous disposons de cales de 0.95 mm, 50 μm et 10 μm). Un radeau de bulles et une monocouche de bulles pressées entre deux lames sont représentés figure 2.9. Pour les bulles écrasées entre deux lames, on extrait par traitement d'image la surface de chaque bulle. On calcule ensuite son volume en postulant une forme cylindrique de hauteur égale à l'épaisseur des cales, puis on en déduit son rayon sphérique équivalent. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir être appliquée pour la mousse aqueuse et pour la suspension de bulles dans le fluide à seuil, ce qui permet de vérifier que la taille des bulles n'est pas modifiée lors du mélange. Une suspension de bulles dans une émulsion (émulsion 1) et la distribution de taille de bulles associée sont présentées en exemple figure 2.10. Pour tous les systèmes où la taille des bulles a été mesurée dans l'émulsion, c'est cette valeur du rayon qui est utilisée comme référence dans le tableau récapitulatif en fin de chapitre.

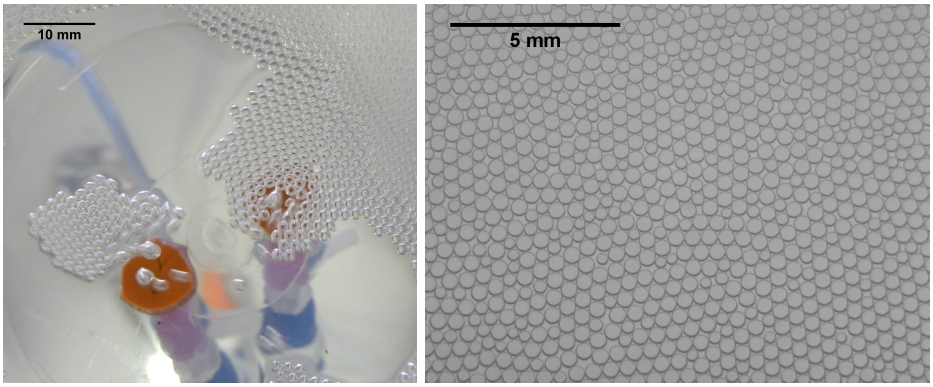


FIGURE 2.9 – Radeau de bulles produites par des aiguilles et observation d'une mouse humide produite par un creuset filtrant, écrasée entre deux lames de verre. Dans les deux cas, la phase aqueuse est une solution de SDS dans l'eau.

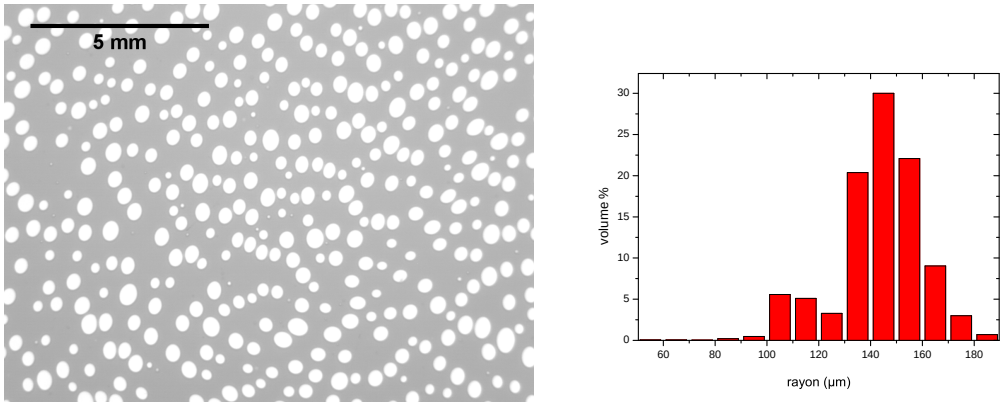


FIGURE 2.10 – Suspension de bulles dans l'émulsion 1, imagée entre deux lames de verre. La distribution pondérée en volume du rayon des bulles obtenue par traitement de cette image est donnée à droite. Le rayon sphérique équivalent moyen des bulles est 143 μm.

2 . Caractérisation physico-chimique

a) Tension de surface à l'équilibre Les propriétés capillaires des bulles sont réglées par leur rayon et la tension de surface entre l'air et la solution moussante. Cette tension a été déterminée pour toutes les solutions que nous avons utilisées au moyen d'un tensiomètre (Teclis Tracker), par la méthode de la bulle ascendante ou celle de la goutte pendante. Pour la bulle ascendante, une bulle de volume connu est formée au bout d'une aiguille en U plongée dans un bain de solution moussante. Son profil est gouverné par la gravité (poussée d'Archimède) et les forces de tension de surface. La forme de la bulle est imagée par une caméra et ajustée numériquement pour en déduire la valeur de la tension de surface. Dans le cas de la goutte pendante, le profil d'une goutte de solution moussante accrochée dans l'air au bout d'une aiguille est ajusté de même. Pour nos solutions de tensio-actifs qui ne sont pas volatiles, les deux méthodes sont équivalentes.

b) Dynamique Excepté le Forafac, les tensio-actifs que nous avons utilisés sont très communs et sont dit "solubles" : ils diffusent rapidement entre la solution et l'interface, permettant de ré-équilibrer le peuplement de l'interface en cas de dilatation/contraction de celle-ci [13]. Les interfaces stabilisées par ces tensio-actifs sont ainsi dites "mobiles", en raison de cette facilité d'adaptation. Cette propriété peut se vérifier lors de la mesure de tensiométrie en faisant osciller la bulle ascendante (ou la goutte pendante). Nous avons vérifié sur l'exemple d'une solution de TTAB dans un mélange eau/glycérol que la tension de surface mesurée reste constante lors des oscillations (les données expérimentales sont présentées en annexe C), ce qui montre que les échanges de tensio-actif entre le volume de la solution et la surface sont suffisamment rapides par rapport à la période d'oscillation (qui est de l'ordre de la seconde) pour maintenir la concentration surfacique d'équilibre en tensio-actifs pendant l'oscillation. En revanche, la tension de surface mesurée lors d'oscillations du volume d'une bulle d'air formée dans la solution de Forafac oscille à la même fréquence que le volume de la bulle. Le Forafac est donc a priori un tensio-actif dont la diffusion/adsorption de et vers l'interface est lente. Du point de vue de la fabrication de nos systèmes, cette faible mobilité du Forafac pourrait expliquer un problème que nous avons rencontré lors de la formulation de l'émulsion 2 (voir tableau récapitulatif en fin de chapitre) avec le mixer Silverson : lorsque toute l'huile a été incorporée et que l'on augmente la vitesse de rotation du mixer pour diminuer la taille des gouttes formées, on n'observe pas l'augmentation de la contrainte seuil de l'émulsion qui accompagne la diminution du rayon des gouttes. Si l'on insiste, l'émulsion peut même commencer à se déstabiliser. Une augmentation de la quantité de tensio-actif ne règle pas ce problème, il ne s'agit donc pas d'un dépeuplement de l'interface par manque de tensio-actif. Il est possible en revanche que le tensio-actif migre trop lentement pour peupler la grande quantité

d'interface créée lorsque les gouttes sont fractionnées, et que les gouttes créées soient donc instables. Cette faible mobilité du Forafac pourrait donc expliquer que l'on n'arrive pas à produire d'émulsion contenant des gouttes aussi petites avec le Forafac qu'avec les autres systèmes, et que la contrainte seuil reste donc plus faible qu'avec les autres systèmes. Du point de vue des mesures sur les suspensions de bulles stabilisées par du Forafac, les tensio-actifs dits "rigides" (par opposition aux tensio-actifs mobiles, qui diffusent rapidement) sont généralement associés à une élasticité et/ou une dissipation dilatationnelle de surface plus importantes [13]. Nous n'avons cependant pas observé de trace de cette propriété lors des mesures de module élastique que nous avons effectuées.

III - Suspensions

Les suspensions de bulles sont préparées par mélange du fluide à seuil avec la mousse monodisperse, ou exceptionnellement par injection directe du gaz dans le fluide à seuil lorsque le mélange n'est pas possible.

1 . Méthodes de préparation

a) Mélange La préparation par mélange d'un fluide à seuil et d'une mousse est une méthode à la mise en œuvre assez facile, inspirée de processus industriels. C'est celle que nous avons utilisée pour la plupart de nos suspensions. En pratique, la mousse et l'émulsion sont pesées dans un même bécher puis mélangées au moyen d'une pale rectangulaire de même diamètre que le bécher, percée de trous pour permettre le brassage (voir figure 2.11). Le mélange est d'abord lent pour ne pas casser la mousse. Lorsque les bulles ont été incorporées dans le fluide à seuil, la vitesse de malaxage est augmentée pour assurer une dilution homogène de l'émulsion.

L'ajout de mousse de même phase continue que l'émulsion fait diminuer la fraction volumique en huile de l'émulsion, et modifie donc ses propriétés rhéologiques. Pour une série de suspensions de bulles à diverses fractions volumiques en gaz dans une même émulsion, il est nécessaire que la fraction volumique en huile de l'émulsion interstitielle soit la même dans toutes les suspensions. Pour cela, le rapport m_{liq}/m_e, où m_e est la masse d'émulsion non diluée et m_{liq} la masse de solution moussante ajoutée, est maintenu constant en complétant si nécessaire la masse de mousse par un ajout de solution moussante pure. Ce protocole est schématisé figure 2.12.

La fraction volumique en huile de l'émulsion interstitielle est le résultat d'un compromis : d'une part on souhaite ajouter beaucoup de mousse pour balayer une large gamme de fractions volumiques en gaz dans les suspensions ; d'autre part, on ne souhaite pas se placer à une fraction volumique en huile trop faible dans l'émulsion interstitielle, qui rendrait la dilution difficilement reproductible d'un échantillon à l'autre, comme expliqué au paragraphe

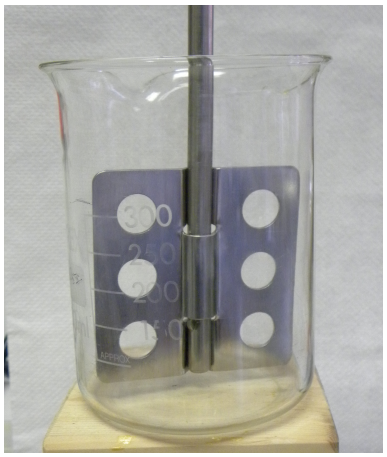


FIGURE 2.11 – Photographie de la pale et du bécher correspondant utilisés pour mélanger mousse et émulsion.

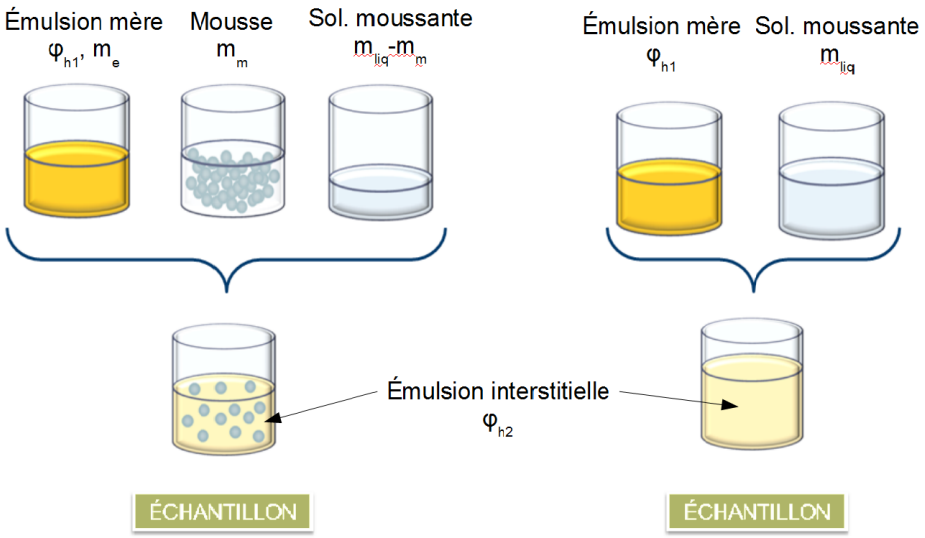


FIGURE 2.12 – Protocole de mélange de la mousse avec l'émulsion. La fraction volumique en huile de l'émulsion dans laquelle sont dispersées les bulles est constante quelle que soit la fraction volumique en gaz ϕ visée.

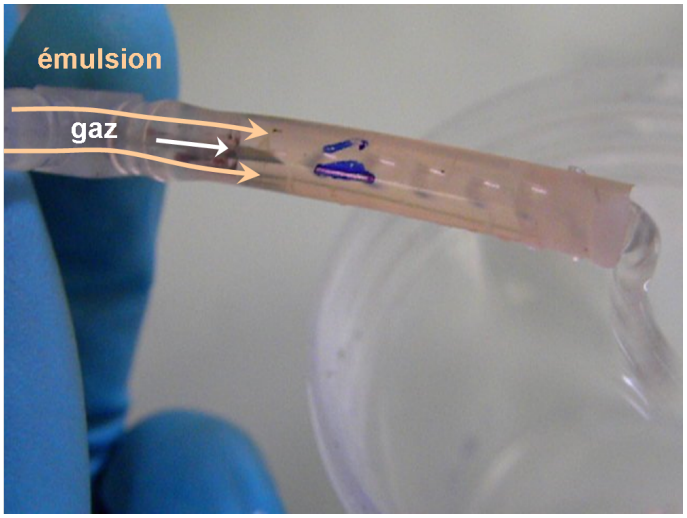


FIGURE 2.13 – Injection de gaz par bullage direct dans l'émulsion. Le gaz est injecté, via l'aiguille, à débit contrôlé dans l'émulsion. L'émulsion est pompée à débit constant par un tuyau raccordé perpendiculairement à l'aiguille. On observe que les bulles ne sont pas sphériques.

I-4. La fraction volumique en huile finale est choisie pour chaque émulsion de travail en tenant compte de ces critères et de la rhéologie souhaitée pour le fluide interstitiel dans les suspensions de bulles. Nous ne la choisissons jamais inférieure à 70%.

b) Bullage milli-fluidique Pour le cas particulier des suspensions de grosses bulles dans un matériau très pâteux, la méthode par mélange peut entraîner la rupture des bulles lors du brassage. En effet, si la contrainte appliquée sur les bulles lors du brassage est supérieure à leur résistance (d'origine capillaire), les bulles se déforment puis se cassent lors du mélange. Étant donné que le taux de cisaillement appliqué lors du mélange est faible (la vitesse de rotation de la pale est environ 10 tours/minute), la contrainte dans l'émulsion est proche de la contrainte seuil et si celle-ci est trop élevée il n'est pas possible de préparer les suspensions par cette méthode de mélange. Une série de suspensions a donc été préparée par une méthode dédiée où les bulles sont injectées directement dans l'émulsion. Ce système ne nécessite pas de produire de mousse aqueuse, ni de diluer l'émulsion. L'injection se fait bulle à bulle par une aiguille dans une jonction en T (voir figure 2.13). L'émulsion est pompée à débit constant par un pousse-seringue et le gaz (ici de l'air) constituant les bulles est injecté à débit constant par une pompe péristaltique. Ce système a nécessité quelques tâtonnements pour parvenir à contrôler la taille des bulles formées dans l'émulsion et la fraction volumique en gaz. En effet, la taille des bulles formées augmente avec le débit de gaz, diminue avec le débit d'émulsion (mais pas dans les mêmes proportions) et augmente avec le diamètre du tuyau dans lequel sont

formées les bulles. Il n'est donc pas aisé de faire varier la fraction volumique en gaz à taille de bulle fixée. La solution que nous avons trouvée consiste pour chaque fraction en gaz à chercher un triplet (débit de gaz, débit d'émulsion, diamètre de tuyau) qui nous permette d'atteindre le rayon de bulles souhaité. Les valeurs de ces paramètres sont données en annexe C.2.

2 . Mesure de la fraction en gaz - stabilité

Une fois une suspension préparée, sa fraction volumique en gaz est déterminée par la mesure de sa densité : un volume connu d'émulsion aérée est pesé. La même pesée réalisée au préalable sur l'émulsion interstitielle permet de déterminer sa densité. Le prélèvement et la pesée en divers points de l'échantillon (en particulier à diverses hauteurs dans le bécher de mélange) montrent que les suspensions sont homogènes (la variation de fraction volumique est inférieure à 2 points). Cela signifie notamment que les bulles ne remontent pas à la surface de l'échantillon à l'arrêt du mélange. Cette observation expérimentale peut être confortée par le calcul de la compétition entre gravité (poussée d'Archimède) et contrainte seuil de l'émulsion dans nos suspensions. Dubash et Frigaard [25] ont établi un critère de stabilité pour qu'une bulle sphérique de rayon R dans un fluide à seuil de densité ρ et de contrainte seuil τ_y ne remonte pas :

$$Y = \frac{\tau_y}{\rho g R} \geq \frac{1}{\sqrt{3}} \tag{2.8}$$

où g est l'accélération de la pesanteur[2]. Pour nos suspensions, Y vaut au minimum 1.6 (entre 1.6 et 40), ce qui devrait garantir la stabilité au repos des bulles dans nos suspensions, comme observé expérimentalement. Une image d'une suspension de bulles dans une émulsion observée par microscopie est présentée sur la figure 2.14.

2. Ce critère est plus strict que celui établi par Sikorski et al. pour des bulles à symétrie cylindrique [71], c'est pourquoi nous préférons son utilisation.

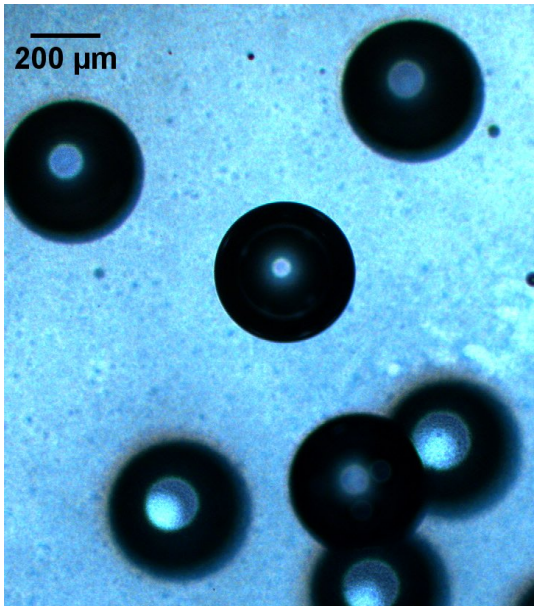


FIGURE 2.14 – Suspension de bulles de rayon 200 μm dans l'émulsion 3, observée au microscope (matériau déposé directement sur la lame, non couvert).

B - Mesures rhéométriques

À la suite de la mesure de densité, les propriétés macroscopiques des suspensions sont caractérisées par des mesures de rhéométrie.

I - Géométries employées

Les mesures de rhéométrie sont effectuées avec un rhéomètre contrôlé en contrainte (ou en déformation au moyen d'une boucle de rétroaction). Deux rhéomètres ont été utilisés : un rhéomètre C-VOR 200 de marque Bohlin, et un rhéomètre Kinexus Pro de marque Malvern. Sur ces deux rhéomètres, deux types de géométries (plans parallèles ou Couette cylindrique) ont été employées en fonction du rayon des bulles dans les suspensions à étudier, de manière à minimiser la quantité de matériau à mettre en œuvre tout en s'assurant que l'épaisseur de matériau cisaillé reste grande devant le rayon des bulles. Dans cette partie nous présentons ces deux géométries, ainsi que pour chacune d'entre elles le calcul des grandeurs locales, contrainte et taux de cisaillement, à partir des grandeurs mesurées, couple et vitesse de rotation angulaire.

1 . Plans parallèles

La géométrie dite "à plans parallèles" est constituée de deux plateaux circulaires de rayon R_p. Le plateau inférieur est fixe, tandis que le plateau supérieur tourne à la vitesse Ω sous l'effet de l'application d'un couple Γ. Les plans sont séparés d'une hauteur h appelée entrefer, qui ne peut dépasser la longueur capillaire $\sqrt{\sigma/(\rho g)}$ pour les liquides, de sorte que les effets gravitaires puissent être négligés. Pour l'eau, h ne peut donc pas dépasser 3 mm. Cette restriction sur la valeur de h impose de travailler avec des suspensions contenant de petites bulles ($R \leq 50$ μm), de sorte qu'un entrefer de 2 à 3 mm contienne suffisamment de bulles pour s'assurer que l'on mesure bien les propriétés de la suspension non confinée.

Les plans sont striés pour éviter le glissement des suspensions [21]. Ces stries étant réalisée dans deux directions perpendiculaires, la surface des plans est couverte d'un réseau de petites pyramides à base carrée. Lors de la mesure du point de référence $h = 0$ de la géométrie (espace nul entre les plans), le point de contact entre plan supérieur et inférieur peut donc être mal défini : a-t-il lieu crête à crête comme il le faudrait, ou les deux reliefs sont-ils partiellement imbriqués ? Pour lever cette ambigüité, un lame d'épaisseur 50 μm précisément est intercalée entre les plans pour la mesure $h = 0$. L'entrefer entre les plans vaut donc exactement 50 μm, valeur qui s'ajoutera à l'entrefer choisi pour les mesures et sera prise en compte par la suite pour recalculer contrainte et déformation. Les valeurs d'entrefer données plus bas tiennent compte de cette correction.

Dans cette géométrie, pour les matériaux possédant une loi de comportement univoque $\tau(\dot{\gamma})$, le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ dépend du rayon r auquel on se place dans l'entrefer et vaut

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r\Omega}{h} \tag{2.9}$$

avec $0 \leq r \leq R_p$. La contrainte de cisaillement τ ne dépend pas de la cote z dans l'entrefer [52] mais ne peut généralement pas se déduire directement de la mesure du couple Γ.

Pour un matériau linéaire (mesure de viscosité d'un fluide newtonien, de module élastique à faible déformation d'un fluide à seuil), la contrainte varie linéairement avec rayon :

$$\tau(r) = \frac{2\Gamma}{\pi R_p^3}\frac{r}{R_p} \tag{2.10}$$

Étant donné que le taux de cisaillement varie lui aussi linéairement avec r, on peut donc calculer $\tau(\dot{\gamma})$ à partir d'une unique mesure $\Gamma(\Omega)$, en se plaçant au même point r (dont la valeur entre 0 et R_p n'a pas d'importance) pour déterminer simultanément τ et $\dot{\gamma}$. On choisit de se placer en $r = \frac{3}{4}R_p$, dont nous allons voir au paragraphe suivant que c'est un

choix privilégié pour la mesure de la contrainte seuil.

Lorsque le matériau atteint sa contrainte seuil d'écoulement la contrainte vaut τ_y sur toute la surface du plan supérieur. En intégrant cette contrainte sur la surface du plan supérieur, on trouve

$$\tau_y = \frac{3\Gamma}{2\pi R_p^3} \tag{2.11}$$

qui se trouve être exactement la contrainte calculée par l'équation 2.10 au point $r = \frac{3}{4}R_p$. On fait donc le choix de mesurer la contrainte seuil à partir du couple comme dans le régime linéaire, mais au point particulier $r = \frac{3}{4}R_p$.

En régime d'écoulement permanent une unique mesure $(\Gamma; \Omega)$ ne permet pas en général pas de déterminer $\tau(\dot{\gamma})$. Cependant, la contrainte en R_p peut se calculer exactement à partir de la mesure de l'ensemble de la courbe $\Gamma(\Omega)$. Pour la mesure de la loi de comportement en écoulement de nos matériaux, on utilise donc [52]

$$\dot{\gamma}(R_p) = \frac{R_p\Omega}{h} \tag{2.12}$$

$$\tau(R_p) = \frac{\Gamma}{2\pi {R_p}^3}(3 + \frac{\mathrm{d}\ln\Gamma}{\mathrm{d}\ln\dot{\gamma}(R_p)}) \tag{2.13}$$

Les plans que nous avons utilisés ont pour caractéristiques $R_p = 25mm$, entrefer h=2.55mm.

2 . Géométries de Couette cylindriques

Les suspensions contenant de plus grosses bulles nécessitent une plus grande largeur d'entrefer (idéalement au moins une dizaine de tailles de bulles [23]). Il n'est pas possible d'augmenter beaucoup l'entrefer entre les plans, au risque de perturber la mesure par des effets gravitaires. Pour cette raison, les suspensions contenant de plus grosses bulles sont étudiées dans des géométries de type Couette avec parois rugueuses : un écoulement est créé entre deux cylindres coaxiaux, le cylindre extérieur étant fixe et le cylindre intérieur entraîné à la vitesse angulaire Ω sous l'action d'un couple Γ (voir figure 2.15). Le plus souvent, nous avons en réalité utilisé des géométries de type vane, où le cylindre interne est remplacé par un croisillon qui, en tournant, décrit un cylindre fictif. Cette géométrie présente l'avantage de ne pas générer d'écoulement significatif du matériau lors de son insertion. La taille de la géométrie choisie dépend de la taille des bulles étudiées : pour les bulles de rayon 50 μm $< R <$ 800 μm, nous avons utilisé un croisillon de type vane (exceptionnellement une géométrie de Couette striée au cylindre interne et au cylindre externe) de rayon interne R_i=12.5 mm et rayon externe R_e=18 mm. Pour les bulles de taille supérieure $R \geq 800$ μm nous avons utilisé deux géométrie vane de plus grand rayon :

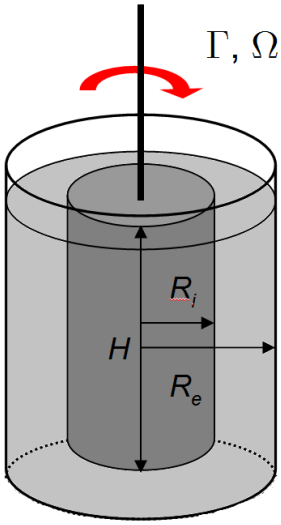


FIGURE 2.15 – Schéma d'une géométrie de type cellule de Couette : le matériau (gris clair) en placé entre deux cylindres coaxiaux, le cylindre extérieur étant fixe et le cylindre intérieur en rotation. Sous le cylindre interne, un disque de matériau est également cisaillé.

soit R_i=12.5 mm et R_e=25 mm, soit R_i=22.5 mm et R_e=45 mm.

Dans la géométrie de Couette, la contrainte est connue en tout rayon r dans l'entrefer et vaut [52]

$$\tau(r) = \frac{\Gamma}{2\pi H r^2} \tag{2.14}$$

La contrainte est donc inhomogène dans l'entrefer, et maximale à la surface du cylindre interne. Pour nos matériaux à seuil, nous choisissons de nous placer en $r = R_i$, qui est le point où la contrainte seuil est atteinte pour le plus faible couple appliqué. Nous nous appuyons donc la formule

$$\tau = \frac{\Gamma}{2\pi H R_i^2} \tag{2.15}$$

pour calculer la contrainte, qui est exacte en géométrie de Couette si l'effet du fond de la géométrie est négligeable. Pour le taux de cisaillement, nous nous appuyons sur la formule

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega 2 R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \tag{2.16}$$

qui permet de calculer exactement le taux de cisaillement au cylindre interne pour un liquide newtonien [21], et qui, associé à τ donné par l'équation **??** permet de déterminer exactement les propriétés linéaires du matériau. Nous discutons ci-dessous de la pertinence de ces formules pour chaque type de mesure que nous allons effectuer, dans le cas d'une géométrie de Couette et dans le cas d'une géométrie vane.

a) Module élastique L'effet du fond de la géométrie de Couette ou de vane, et la nature exacte de la déformation du matériau dans la géométrie vane lors de la mesure du module élastique ne sont pas connus. Nous faisons donc le choix de calibrer notre géométrie : le module élastique du fluide à seuil interstitiel est mesuré avec des plans parallèles, puis la mesure est effectuée avec les même paramètres et les coefficients ci-dessus avec la géométrie en cuve. On obtient généralement une valeur un peu plus élevée avec la géométrie en cuve, à cause de la contribution au couple total du fond de la géométrie. La rapport entre les valeurs mesurées avec les deux géométries donne un coefficient de correction pour la déformation, qui est ensuite appliqué pour les mesures sur les suspensions.

b) Contrainte seuil Lors de la mise en rotation du cylindre interne d'une géométrie de Couette, le matériau situé dans l'entrefer est cisaillé, mais le fond du cylindre entraîne également le fluide qui se trouve sous le cylindre interne (voir schéma sur la figure 2.15). Cet écoulement contribue de manière perturbative au couple total mesuré. La contribution perturbative dépend de la nature du fond de la géométrie. Dans le cas de la géométrie vane, proche de la contrainte seuil, le croisillon en rotation est équivalent à un cylindre virtuel de même rayon que les pales [26].

Deux cas se présentent avec les géométries que nous avons utilisées : dans les cas des outils vane, la surface de cisaillement au fond de la géométrie est la base du cylindre virtuel déterminé par la rotation des pales. Il s'agit donc d'un plan de rayon R_i. L'effet du fond est minimisé en se plaçant toujours loin du fond de la cuve (pour cela, la cuve est totalement remplie et le haut des pales affleure à la surface, il reste alors plusieurs centimètres entre la base du cylindre virtuel et le fond de la cuve). On vérifie dans ces conditions que la contrainte seuil mesurée ne dépend plus de l'épaisseur du matériau au fond de la cuve. Lorsque la contrainte seuil est atteinte, la contribution au couple de la paroi latérale et du fond s'écrit [27] :

$$\Gamma = \tau_y 2\pi H {R_i}^2 + \tau_y 2\pi {R_i}^3/3 \tag{2.17}$$

où le premier terme correspond à la surface latérale et le second au fond du cylindre virtuel. En définissant

$$\tau_y = \tau(R_i) = \frac{\Gamma}{2\pi H {R_i}^2 (1 + R_i/(3H))} \tag{2.18}$$

on obtient une mesure de la contrainte seuil qui prend en compte la correction du fond de la géométrie. En ordre de grandeur, l'écoulement au fond de la cuve contribue pour environ 10% du couple mesuré avec nos géométries.

Le fond de la géométrie de Couette striée utilisée est usiné en forme de cône lisse (angle de 15°). Une correction calibrée par la constructeur pour le fond de cette géométrie est

pré-enregistrée pour peu que la pointe du cône se trouve à une distance précise du fond de la cuve (9.15 mm). Cette correction est valide pour un fluide newtonien. En effet, pour cette position du cône, le facteur de conversion entre taux de cisaillement au bord externe du cône et vitesse angulaire vaut 1. Un choix de paramètres (différent du nôtre) pour le calcul du taux de cisaillement et de la contrainte dans l'entrefer permet alors d'assurer la continuité du taux de cisaillement au raccord entre le cône et le cylindre, ce qui permet par exemple de calculer la contribution exacte au couple apportée par le cône lors de l'écoulement d'un liquide newtonien. Dans notre cas, l'écoulement du fluide est localisé à proximité de l'outil lorsque la contrainte seuil est atteinte, et ce choix ne trouve plus la même justification. Cependant, la comparaison avec la contrainte seuil mesurée au moyen de plans parallèles montre que l'on obtient une mesure quantitative en utilisant cette correction. Nous plaçons donc la pointe du cône à 9.15mm du fond de la géométrie, et utilisons la correction calibrée pour la contribution du fond de la géométrie.

Lorsque la contrainte seuil est atteinte, l'écoulement est localisé près du cylindre interne et le taux de cisaillement exact n'est donc pas connu. Nous montrons dans le paragraphe suivant comment l'estimer lorsque l'on cherche à reconstruire une loi de comportement en écoulement.

c) Loi de comportement en écoulement La nature de l'écoulement autour de l'outil vane est mal connue [2, 62]. Il n'existe donc pas de formule exacte permettant de calculer le taux de cisaillement dans le matériau en écoulement. Par ailleurs, si des calibrations sont possibles pour des comportements linéaires, celles-ci ne sont plus adaptées pour le non-linéaire. En revanche, pour une géométrie de Couette, il est possible de calculer exactement $\dot{\gamma}$ pour un fluide à seuil. La décroissance de la contrainte dans l'entrefer peut entraîner la coexistence d'une zone solide et d'une zone liquide dans l'entrefer : si la contrainte au cylindre interne est supérieure à la contrainte seuil, mais que la contrainte au cylindre externe est inférieure à cette contrainte seuil, le matériau coule près du cylindre interne mais reste solide près du cylindre externe. Le taux de cisaillement dans la zone liquide est donc différent du taux de cisaillement donné par l'équation 2.16 calculé en moyennant sur tout l'entrefer. Une fois mesurée toute la courbe des données macroscopiques $\Gamma(\Omega)$, il est possible de prendre en compte cette localisation pour calculer exactement $\dot{\gamma}$ en R_i, qu'on associera à $\tau(R_i)$ pour obtenir $\tau(\dot{\gamma})$. Pour nos mesures, nous nous limitons aux contraintes suffisamment faibles pour que le matériau reste solide à proximité du cylindre externe. On a alors [21] :

$$\tau(R_i) = \frac{\Gamma}{2\pi H {R_i}^2 (1 + R_i/(3H))} \tag{2.19}$$

$$\dot{\gamma}(\tau(R_i)) = 2\Gamma \frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}\Gamma} \tag{2.20}$$

II - Procédures de mesures

Nous décrivons ici la séquence des mesures de rhéométrie effectuées sur nos échantillons, qu'il s'agisse du matériau de référence (émulsion interstitielle) ou des suspensions de bulles. Les valeurs données pour les paramètres de mesure tout au long de la description de la procédure sont des valeurs typiques.

1 . Modules

a) Modules à 1 Hz La mesure du module élastique G' est effectuée immédiatement après la mise en place du matériau dans la géométrie du rhéomètre, car elle est non perturbative : le matériau ne subit pas d'écoulement, et donc pas de réarrangement, durant cette mesure. Avec les plans parallèles, la contrainte normale développée lors de la mise en place du plan supérieur est relaxée en changeant l'entrefer (d'une dizaine de microns) avant le début de la mesure. Des oscillations de faible amplitude sont appliquées à la fréquence d'1 Hz. L'amplitude des oscillations est choisie après une rampe d'oscillations d'amplitude croissante, de sorte que la mesure s'effectue sur le plateau basse fréquence du module élastique, mais hors de la limite du bruit (voir figure 2.16). Cette amplitude est de l'ordre de 0.1%, imposée via une boucle de rétroaction. Pour certains échantillons, une seconde série d'oscillations est effectuée à contrainte imposée, cette contrainte étant égale à celle qui a été effectivement imposée par la boucle de rétroaction. Si la géométrie est bien calibrée, les deux mesures donnent la même valeur de module élastique, mais la seconde mesure est moins bruitée. Le cas échéant, c'est celle qui sera exploitée. La mesure en oscillations à 1 Hz donne en même temps que le module élastique une valeur pour le module visqueux G''. Cependant, cette valeur doit être regardée avec précaution : le module visqueux de nos systèmes étant généralement très faible comparé au module élastique, l'intégration sur une période que nous utilisons pour la détermination de la partie en phase des oscillations n'est pas suffisante pour distinguer la partie en quadrature de phase du bruit. Des tests que nous avons réalisés à partir d'une oscillation simulée à laquelle est ajouté un bruit blanc montrent que l'on obtient rapidement une valeur conséquente de module visqueux (jusqu'à 10% du module élastique) en l'absence de déphasage (les détails sont donnés en annexe D). Il faut donc effectuer une autre mesure pour déterminer précisément le module visqueux des échantillons.

b) Balayage en fréquence Pour étudier l'effet de la présence des bulles sur le module visqueux de nos échantillons, nous avons préparé une émulsion dont la phase aqueuse a été viscosifiée par l'ajout de glycérol (64% en masse de la phase aqueuse). Sur cette émulsion, nous avons mesuré précisément le module visqueux au moyen d'un ba-

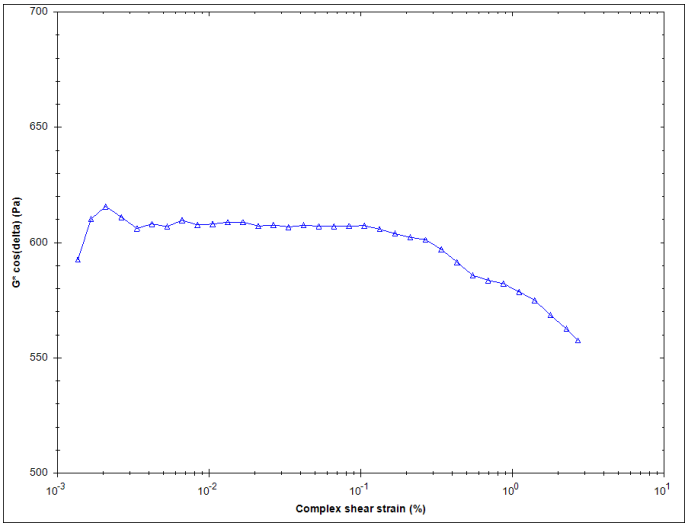


FIGURE 2.16 – Module élastique G' de l'émulsion 3, mesuré à 1 Hz lors d'oscillations d'amplitude croissante. Vers $10^{-3}\%$ de déformation, les oscillations sont trop bruitées pour que le module élastique soit correctement mesuré. Il y a ensuite un plateau où la réponse est élastique linéaire. Au-delà de 0.1% de déformation, les oscillations sortent du régime des faibles déformations. L'amplitude de déformation choisie pour la mesure de G' sur cet échantillon est 0.05%.

layage en fréquence à faible déformation (les oscillations pour ce balayage sont contrôlées en déformation) entre 0.1 Hz et 50 Hz. Les modules élastiques et visqueux mesurés sur cette émulsion (4a) sont présentés figure 2.17. Pour chaque point expérimental, plusieurs périodes d'oscillation sont moyennées pour réduire le plus possible la contribution du bruit. Le module élastique reste constant sur une large gamme de fréquence, tandis que le module visqueux présente un plateau à basse fréquence (qui est probablement un effet du bruit), puis une croissance en loi de puissance entre 2 et 20 Hz. À plus haute fréquence, l'inertie de la géométrie employée joue un rôle important et nous ne sommes pas parvenus à la mesurer avec suffisamment de précision pour la corriger efficacement au-delà de 20 Hz. On se limite à l'analyse de la réponse visco-élastique pour f entre 2 et 20 Hz, domaine de fréquence où le module visqueux mesuré reflète bien la réponse du matériau étudié.

Entre 2 et 20 Hz, $G''(f)$ varie comme la racine carrée de la fréquence, ce qui est une loi d'échelle qui a été mise en évidence dans la littérature pour les émulsions monodisperses concentrées [57] et dans les mousses aqueuses [17]. On l'ajuste par un profil

$$G''(\phi, f) = a(\phi) f^{0.5} \tag{2.21}$$

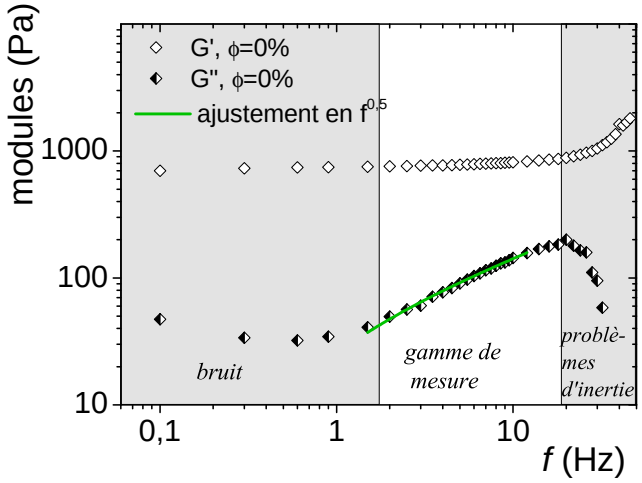


FIGURE 2.17 – Module élastique G' et module visqueux G'' de l'émulsion 4a, mesurés lors d'oscillations de fréquence croissante. L'augmentation de G' et la chute de G'' à partir de 20 Hz sont dues à l'inertie de la géométrie.

c) Superposition d'une oscillation et d'un écoulement Sur certaines suspensions, nous avons également utilisé des oscillations à faible déformation comme outil pour sonder la visco-élasticité des suspensions durant un écoulement permanent. Pour cela, des oscillations de faible amplitude sont appliquées en plus d'un taux de cisaillement permanent. Le rhéomètre Kinexus permet de superposer une oscillation et un écoulement permanent, mais au moment où nous avons utilisé cette fonctionnalité le contrôle précis de la sollicitation appliquée n'était possible que pour un pilotage en contrainte. La contrainte appliquée lors de cette mesure s'écrit donc au cours du temps

$$\tau(t) = \tau_o \cos(2\pi f t) + \tau_{perm} \tag{2.22}$$

où τ_o est l'amplitude de la contrainte oscillante, f la fréquence des oscillations et $\tau_{perm} >> \tau_o$ la contrainte qui provoque l'écoulement permanent. La réponse d'une émulsion à cette superposition de contrainte est tracée sur la figure 2.18. La position angulaire moyenne augmente linéairement avec le temps : la contrainte τ_{perm} est donc ici supérieure à la contrainte seuil de l'émulsion, et le matériau coule, en moyenne, à $\dot{\gamma}$ fixé.

L'oscillation superposée à l'écoulement peut nous permettre de sonder la réponse visco-élastique instantanée du matériau en écoulement, c'est-à-dire de réaliser une "photographie" du système dans un état donné qui est imposé par l'écoulement permanent. Pour cela, il faut d'une part que l'oscillation soit non-perturbative vis-à-vis de l'écoulement permanent du système et d'autre part que la période des oscillations soit courte comparée à l'échelle de temps caractéristique de l'écoulement permanent. L'amplitude des oscillations est choisie

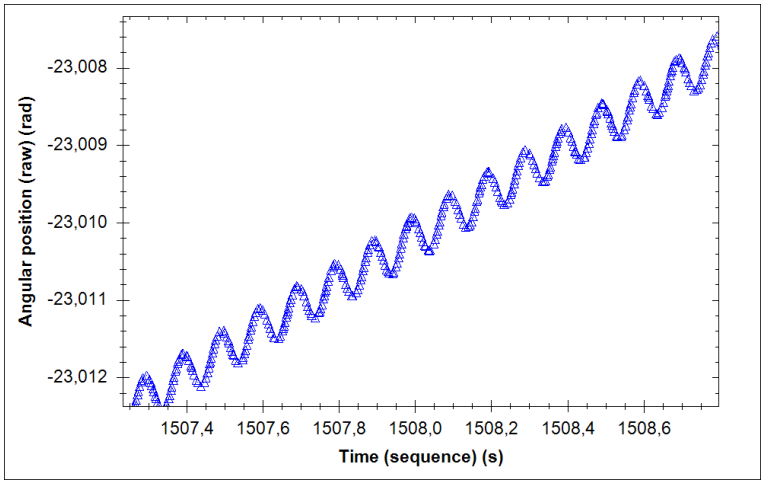


FIGURE 2.18 – Position angulaire en fonction du temps lors de l'application d'une contrainte permanente superposée à une faible contrainte oscillante.

faible de manière à satisfaire la première condition, mais le respect de la seconde condition impose aussi des restrictions sur la fréquence des oscillations appliquées. L'environnement local d'une goutte d'émulsion ne doit pas changer durant une période d'oscillation. Pour cela, il faut que l'oscillation soit suffisamment rapide comparée au temps caractéristique d'écoulement du matériau. Plus précisément, si γ_y est la déformation critique pour mettre le matériau en écoulement (et donc la déformation critique pour changer l'environnement d'un élément du fluide), il faut que la déformation accumulée pendant une période d'oscillation reste inférieure à γ_y. Cette déformation vaut $\dot{\gamma}_{perm}T$ où $\dot{\gamma}_{perm}$ est le taux de cisaillement de l'écoulement permanent appliqué et T la période de l'oscillation. Ceci donne un critère sur la fréquence des oscillations :

$$\frac{\dot{\gamma}_{perm}}{\gamma_y} << f \tag{2.23}$$

Une vérification expérimentale de cette condition de stationnarité de l'écoulement vis-à-vis des oscillations peut être effectuée en comparant une rampe d'oscillations de fréquence croissante réalisée sur une émulsion au repos, et la même rampe superposée à un écoulement. Le résultat de ces deux mesures de modules sur l'émulsion 4a est tracé sur la figure 2.19. Les modules élastiques mesurés diffèrent aux basses fréquences, avant de converger à partir d'environ 8 Hz. Pour cette émulsion, $\gamma_y \sim 0.1$, et le taux de cisaillement imposé pour l'écoulement permanent lors du balayage en fréquence vaut $\dot{\gamma}_{perm} = 0.02$ s^{-1}. La fréquence des oscillations est donc très rapide comparée à l'échelle de fréquence $\frac{\dot{\gamma}_{perm}}{\gamma_y} \sim 0.2$ Hz caractéristique des réarrangements dus à l'écoulement. On peut donc distinguer deux régimes suivant la fréquence des oscillations : aux basses fréquences le matériau coule pendant l'oscillation, et l'on mesure donc une réponse "liquide". Aux hautes fréquences, le matériau reste "figé" sur la durée de l'oscillation et l'on mesure une réponse "solide". Pour cette

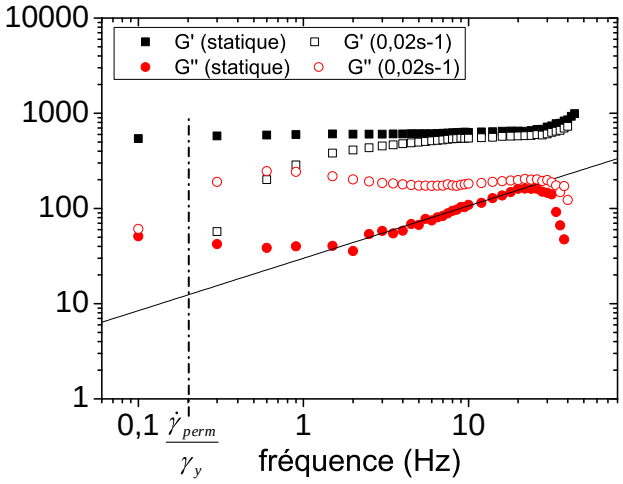


FIGURE 2.19 – Mesure des modules G' et G'' de l'émulsion 4a lors d'une rampe d'oscillation de fréquence croissante, en l'absence d'écoulement permanent et superposée à un écoulement permanent à 0.02 s^{-1}.

émulsion, à partir d'environ 8 Hz, les oscillations permettent donc bien de sonder la visco-élasticité du matériau dans un état quasi-statique imposé par l'écoulement permanent.

2 . Contrainte seuil

La contrainte seuil à laquelle s'écoulent les suspensions est mesurée en imposant un taux de cisaillement faible et constant au matériau initialement au repos. Le taux de cisaillement est choisi faible pour que la contribution des effets visqueux à la contrainte totale mesurée soit négligeable devant celle de la contrainte seuil de mise en écoulement. Cette valeur utilisée pour la mesure vaut typiquement $\dot{\gamma} = 0.005$ à 0.01 s^{-1}. Le comportement observé lors de la mise en écoulement de nos fluides à seuil est rappelé sur l'exemple d'une des émulsions interstitielles sur la figure 2.20. La contrainte seuil τ_y est définie comme étant la valeur de la contrainte sur le plateau plastique observé.

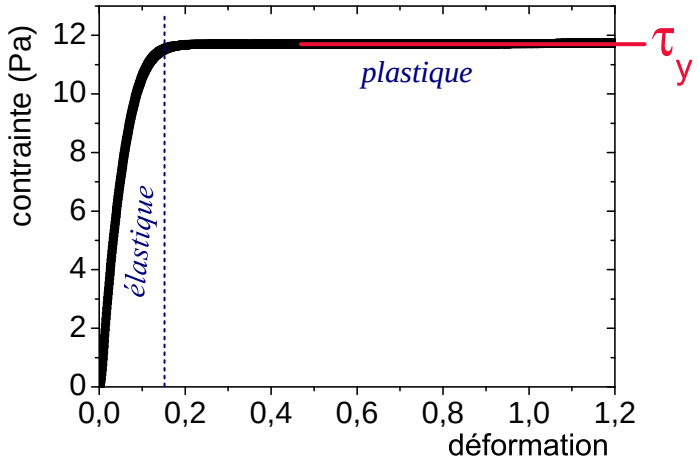


FIGURE 2.20 – Régime élasto-plastique lors de la mesure de la contrainte seuil d'une émulsion concentrée (émulsion 2a), à 0.005 s^{-1}.

3 . Loi de comportement en écoulement

Le matériau est laissé quelques dizaines de secondes au repos (contrainte nulle) après la mesure de la contrainte seuil, pour permettre la relaxation de la déformation élastique développée dans le matériau durant la mesure de la contrainte seuil [16]. Une rampe de taux de cisaillement croissants, puis décroissants est ensuite appliquée pour déterminer la loi de comportement en écoulement. Les valeurs extrêmes de cette rampe sont typiquement 0.001 à 10 s^{-1}. Lors de l'écoulement, la contrainte est supérieure ou égale à la contrainte seuil, à laquelle s'ajoute une contribution visqueuse τ_v qui dépend du taux de cisaillement appliqué : $\tau(\dot{\gamma}) = \tau_y + \tau_v(\dot{\gamma})$. Pour nos émulsions, dont l'écoulement peut se décrire par une loi de Herschel-Bulkley, τ_v varie comme une loi de puissance en $\dot{\gamma}$: $\tau_v = k\dot{\gamma}^n$. Pour pouvoir mesurer précisément la contribution visqueuse (et ainsi déterminer k et n), on choisit le taux de cisaillement maximal de la rampe appliquée de sorte qu'en ce point τ_v soit supérieur à τ_y. Pour nos matériaux, cette condition est vérifiée à partir de 1 à 10 s^{-1}, suivant les émulsions. La loi de comportement en écoulement d'une des émulsions interstitielles est rappelée sur la figure 2.21.

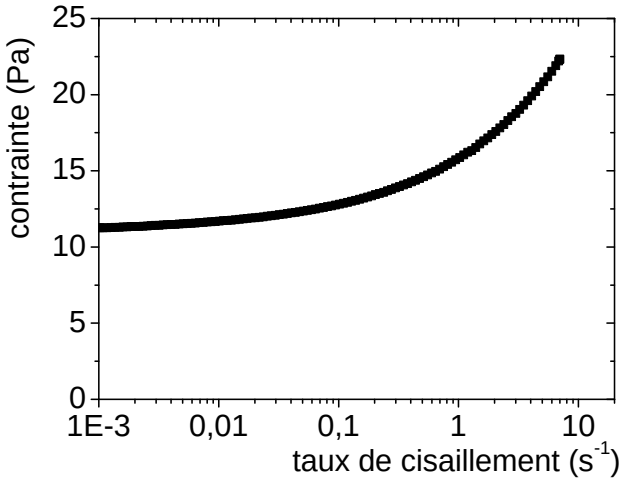


FIGURE 2.21 – Loi de comportement en écoulement d'une émulsion concentrée (émulsion 2a).

Émulsion	physico-chimie			rhéologie		capillarité			ϕ
	phase disp. - frac. vol.	phase cont.	diamètre gouttes	G' (Pa)	τ_y (Pa)	σ (mN/m)	R (μm)	$\sigma/(2R)$ (Pa)	
1	dodécane - 73%	SDS 2.7% m dans l'eau	4±2μm	285±20	10±0.4	36±1	50±10 143±17 800±40	360±82 120±18 23±1.7	0 - 48% 0 - 45% 0 - 49%
2a	silicone (V20) - 75%	Forafac 4% m dans l'eau	10±4μm	230±20	12±0.3	15.5±0.1	41±5	189±54	0 - 36%
2b	silicone (V20) - 73%	Forafac 4% m dans l'eau	10±4μm	163±10	7.2±0.5	15.5±0.1	129±10	60±11	0 - 41%
3	silicone (V350) - 79%	TTAB 3% m dans eau/glycérol 50/50 m/m	2±1μm	650±50	40±2	35±1	1000±100	18±2.2	0 - 47%
4a	silicone (V350) - 70%	TTAB 3% m dans eau/glycérol 36/64 m/m	2.5±1μm	650±50	20.5±0.5	35±1	50±10	350±80	0 - 44%
4b	silicone (V350) - 70%	TTAB 3% m dans eau/glycérol 36/64 m/m	2.5±1μm	799±40	20.5±0.5	35±1	150±10	117±11	0 - 63%

3

Suspensions de bulles dans un fluide à seuil

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur le comportement rhéologique des suspensions de bulles monodisperses dans un fluide à seuil modèle. On parle ici de suspensions au sens où les bulles ne sont pas déformées par contrainte stérique. Pour satisfaire à cette définition par la géométrie de l'empilement des bulles, nous fixons pour ce chapitre un critère géométrique simplifié en nous limitant à la gamme des fractions volumiques en gaz inférieures à 50%. La définition précise de ce régime "suspension" se fera par opposition au régime que nous appellerons des "mousses" de fluide à seuil et sera exposée à l'occasion de l'étude de ces dernières dans le chapitre 6. Nous étudions ci-dessous la réponse linéaire des suspensions de bulles pour de faibles déformations (solide visco-élastique), puis leur seuil de plasticité et enfin leur loi de comportement en écoulement.

Sommaire

A - Régime "suspension" **65**

B - Solide visco-élastique : G', G'' **66**

I - Module d'élasticité G' 66

1 . Identification des grandeurs pertinentes 67

2 . Apports des modèles micro-mécaniques 69

a) Bornes en régime dilué : déformabilité des bulles . 69

b) Sphère élastique équivalente, régime semi-dilué . . 71

3 . Synthèse : module élastique adimensionné en fonction de Ca_{elast} 75

II - Module de viscosité G'' 76

1 . Résultats expérimentaux 76

2 . Dissipation volumique à l'échelle d'une bulle 77

III - Discussion : cas particulier $Ca \to \infty$ 80

C - Seuil de plasticité τ_y **82**

I - Contrainte seuil au plateau τ_y 82

1 . Résultats expérimentaux 82
2 . Comparaison avec les suspensions de billes - micro-mécanique 83
3 . Bulles déformables 85
a) Rupture 85
b) Comportement élasto-plastique 86
II - Allure de la courbe contrainte-déformation lors de la mesure 88
D - Loi de comportement en écoulement : n, k **91**
I - Résultats expérimentaux 91
II - Analyse 92
III - Approche micro-mécanique 93

A - Régime “suspension”

La suspension de bulles dans un fluide à seuil telle que nous la définissons est analogue aux suspensions de particules ou de bulles dont nous avons parlé dans le chapitre 1. Cette définition suppose que le fluide à seuil porteur peut se décrire comme un milieu continu entre les bulles. Dans notre cas de suspensions de bulles dans des émulsions concentrées, ceci se traduit par la possibilité de négliger la microstructure de l'émulsion interstitielle pour la décrire comme un fluide à seuil. Les travaux de thèse de Julie Goyon [34, 33] sur l'écoulement d'émulsions concentrées en géométrie confinée ou au contraire à large entrefer permettent d'identifier le domaine de validité de la description de ce matériau comme un milieu continu. Dans ce travail, des expériences d'écoulement d'émulsions concentrées et non floculées dans des micro-canaux ont montré que ces matériaux ne vérifient pas de relation unique entre contrainte et taux de cisaillement lorsqu'ils coulent en milieu confiné. Pourtant, il a été également vérifié au cours de ce travail que ces matériaux obéissent à une loi de comportement macroscopique bien définie pour des écoulement en géométrie à large entrefer, y compris localement (c'est-à-dire en considérant la contrainte et le taux de cisaillement en tout point de l'entrefer). L'interprétation qui en est donnée par les auteurs [33] est l'existence d'effets non-locaux dans l'émulsion, dont les gouttes s'écoulent collectivement sur une longueur caractéristique de l'ordre de quelques tailles de gouttes. La description de l'émulsion concentrée comme un milieu continu ne serait donc plus valable dans le cas où la longueur de confinement deviendrait comparable à cette longueur de coopération.

Pour nous affranchir de ce potentiel effet indésirable, nous travaillons dans ce chapitre avec des émulsions dont les gouttes sont les plus petites possible : leur diamètre est généralement de l'ordre de 1 à 2 μm (les détails sont donnés dans le tableau récapitulatif du chapitre 2). Un seul système possède des gouttes plus grosses, c'est l'émulsion 2, dont nous verrons qu'elle présente quelques déviations dans son comportement par rapport aux autres systèmes à fraction volumique en air ϕ comparable. Une fois choisie la taille de goutte la plus faible possible, nous nous restreignons comme précisé plus haut à des fractions volumiques en gaz inférieures à 50%, comme premier critère approximatif d'absence de contrainte géométrique d'empilement sur la forme des bulles et d'espace suffisant pour permettre l'écoulement de l'émulsion entre deux bulles voisines. À ϕ donné, la distance moyenne entre bulles voisines est d'autant plus faible que les bulles sont petites. Une illustration à deux dimensions de ce phénomène et une estimation de la distance inter-bulles en fonction de ϕ et R est donnée dans le chapitre 6, qui traite des mousses de fluide à seuil. Nous utilisons ici ce résultat pour donner un ordre de grandeur : pour les plus petites bulles de notre étude, $R \sim 50\mu$m. À $\phi = 50\%$, on trouve une distance inter-bulles de 8 μm environ (pour les plus grosses bulles, $R \sim 1$ mm, ce qui donne une distance moyenne

entre bulles à $\phi = 50\%$ de l'ordre de 170 μm, ce qui est très grand devant la taille des gouttes). Pour nos gouttes de 2 μm de diamètre, cette fraction volumique est donc sans doute proche de la transition vers un régime d'écoulement confiné des gouttes de l'émulsion.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le comportement des suspensions est généralement décrit par comparaison avec celui du fluide porteur : on caractérise la suspension par des grandeurs adimensionnées, dont la valeur de référence est mesurée sur le fluide porteur. Travailler en grandeurs adimensionnées permet de quantifier les variation de la viscosité, de la contrainte seuil, etc. qui sont induites par la présence des objets en suspension. Cette variation est parfois d'une nature autre qu'une simple augmentation ou diminution relative d'une propriété rhéologique : c'est le cas pour les suspensions de bulles dans les liquides newtoniens, par exemple, dont le comportement n'est plus linéaire alors que celui du fluide porteur l'était. L'apparition du changement de comportement est la signature d'un nouveau mécanisme physique à l'œuvre dans la suspension, qui introduit un paramètre supplémentaire à prendre en compte pour décrire son comportement. C'est ainsi que la viscosité adimensionnée des suspensions de bulles dans les liquides newtoniens dépend de la fraction volumique en gaz et d'un nombre capillaire. Nous choisissons donc pour ce chapitre de travailler en grandeurs rhéométriques adimensionnées par celles de la phase interstitielle pour décrire nos suspensions, et nous introduirons au fur à mesure les nombres adimensionnés qui seront pertinents, avec la fraction volumique en gaz, pour décrire leur comportement.

B - Solide visco-élastique : G', G''

Comme expliqué dans la description de la procédure expérimentale (chapitre précédent), nous commençons par caractériser la réponse linéaire de nos suspensions, au moyen d'une mesure de module visco-élastique qui est non-perturbative. Dans cette partie, nous discutons donc en deux temps la réponse linéaire d'une suspension de bulles dans un fluide à seuil : nous présentons d'abord nos résultats expérimentaux et leur interprétation par une approche micro-mécanique pour le module élastique G', puis pour le module visqueux G''.

I - Module d'élasticité G'

La mesure de G' s'effectue immédiatement après la mise en place du matériau, au moyen d'oscillations de très faible amplitude, à la fréquence de 1 Hz.

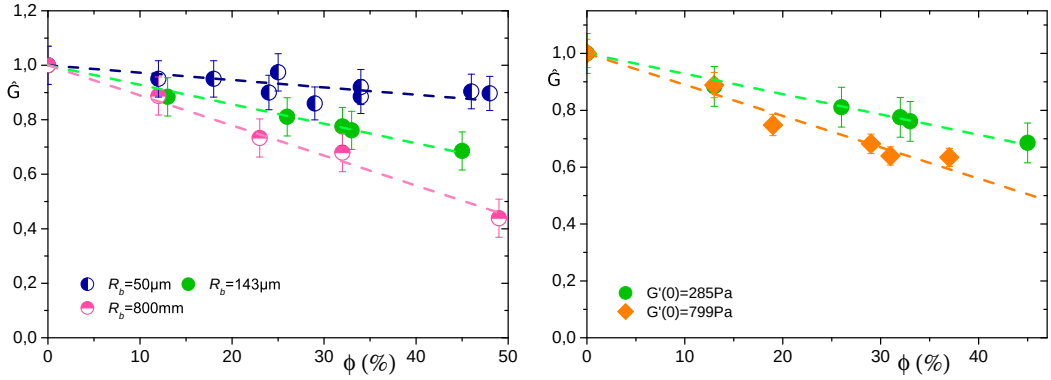


FIGURE 3.1 – Module élastique adimensionné en fonction de la fraction volumique en gaz. *(gauche)* Influence du rayon des bulles : résultat de la mesure pour trois séries de suspensions avec des bulles de rayon croissant dans une même émulsion (émulsion 1). *(droite)* Influence du module élastique du fluide porteur : résultat pour deux séries de suspensions avec une taille de bulles donnée ($R = 150$ μm) mais deux émulsions de modules différents (émulsion 1 et émulsion 4b). Les lignes pointillées sont des ajustements linéaires et n'ont pas de signification physique à ce stade.

1 . Identification des grandeurs pertinentes

Le fluide à seuil interstitiel se comporte comme un solide élastique plutôt mou (au sens où son module élastique $G'(0)$ est de l'ordre de 10^2 à 10^3 Pa) lorsqu'il est soumis à une oscillation de faible amplitude. Les suspensions de bulles dans le fluide à seuil conservent ce comportement de solide élastique mou, mais leur module élastique $G'(\phi)$ est, en général, différent de celui du fluide porteur. Le module élastique adimensionné $\hat{G}(\phi) = G'(\phi)/G'(0)$ est tracé pour trois séries de suspensions de bulles de différents rayons dans un même matériau (émulsion 1) sur la figure 3.1 a. Le rayon des bulles varie de 50 μm pour la première série, à 150 μm pour la seconde et 800 μm pour la troisième. On observe avec ce système que pour une série de suspensions préparées avec une taille de bulles donnée, le matériau devient d'autant plus mou que la quantité de gaz ajoutée est grande. Ceci est vérifié pour les trois valeurs du rayon des bulles R présentées ici, mais on remarque que la diminution avec ϕ du module élastique de la suspension dépend de R : la décroissance est d'autant plus marquée que le rayon des bulles est grand.

La vitesse de décroissance n'est pourtant pas intrinsèquement gouvernée par le rayon des bulles : pour s'en convaincre, on prépare deux séries de suspensions contenant des bulles de même rayon (150 μm) dans deux émulsions de modules élastiques $G'(0)$ très différents (voir le graphe de droite de la figure 3.1). On observe que $\hat{G}$ reste une fonction décroissante

de ϕ, et que cette décroissance est d'autant plus rapide que $G'(0)$ est élevé.

La dépendance du module élastique adimensionné avec le rayon des bulles suggère l'apparition d'effets capillaires dans la suspension. Sur le modèle de ce qui a été proposé par Rust et Manga pour les suspensions de bulles dans les fluides visqueux [69], nous souhaitons construire un nombre capillaire pertinent pour quantifier l'importance des effets de surface lors de la mesure du module élastique. Nous allons comparer deux échelles de contrainte : l'une, capillaire, est donnée par la pression de Laplace dans les bulles $2\sigma/R$. Pour l'autre échelle de contrainte, qui doit être caractéristique du fluide porteur, nous prenons le module élastique $G'(0)$ de l'émulsion interstitielle, dont nous avons déjà vu qu'il intervient dans la réponse de la suspension. Nous construisons ainsi un nombre capillaire "élastique" :

$$Ca_{elast} = \frac{G'(0)}{2\sigma/R} \tag{3.1}$$

On remarque qu'une augmentation de la rigidité du fluide porteur ou de la taille des bulles se traduit par une même évolution de ce nombre capillaire. Ce nombre capillaire élastique varie comme l'inverse du nombre élasto-capillaire défini par exemple par Henann et Bertoldi [37] pour la modélisation de phénomènes élasto-capillaires dans une géométrie similaire et qui repose sur une approche énergétique : le nombre élasto-capillaire compare la densité volumique d'énergie de déformation élastique de la matrice ($G'(0)$) à la densité volumique d'énergie d'origine capillaire dans la bulle ($\sigma\mathcal{A}/\mathcal{V}$ où $\mathcal{A}$ est l'aire de la bulle et $\mathcal{V}$ son volume, c'est-à-dire σ/R). Le rapport de ces deux grandeurs est bien inversement proportionnel à la définition que nous choisissons pour Ca_{elast}. Pour les systèmes présentés ci-dessus, le nombre capillaire déterminé expérimentalement varie entre $Ca_{elast} = 0.23 \pm 0.05$ et $Ca_{elast} = 3.2 \pm 0.4$.

Ca_{elast} fait intervenir une grandeur dont nous n'avons pas encore discuté l'influence : la tension de surface, qui intervient dans la rigidité des bulles. Pour vérifier qu'une modification de ce paramètre reste compatible avec le nombre capillaire que nous avons défini, nous formulons une nouvelle série de suspensions de bulles dans une émulsion (émulsion 2b) dont la phase aqueuse possède une basse tension de surface avec l'air (deux fois moins que dans les systèmes précédents). Nous en profitons au passage pour vérifier que ce nombre capillaire suffit bien seul à déterminer l'ampleur de la variation du module élastique avec la fraction volumique en gaz : pour cela, nous ajustons le module élastique de l'émulsion interstitielle en parallèle de la tension de surface pour que la valeur de Ca_{elast} soit comparable dans ce système et dans un de ceux précédemment étudiés (bulles de 150 μm dans l'émulsion 1). On mesure $Ca_{elast} = 0.57 \pm 0.08$ pour le premier et $Ca_{elast} = 0.70 \pm 0.08$ pour le second. $\hat{G}(\phi)$ est tracé pour ces deux systèmes sur la figure 3.2. On voit que l'évolution de $\hat{G}$ avec ϕ est similaire pour ces deux systèmes, ce qui conforte l'intuition qu'à ϕ donné, la valeur de $\hat{G}(\phi)$ est gouvernée par le nombre capillaire (indépendamment de la nature

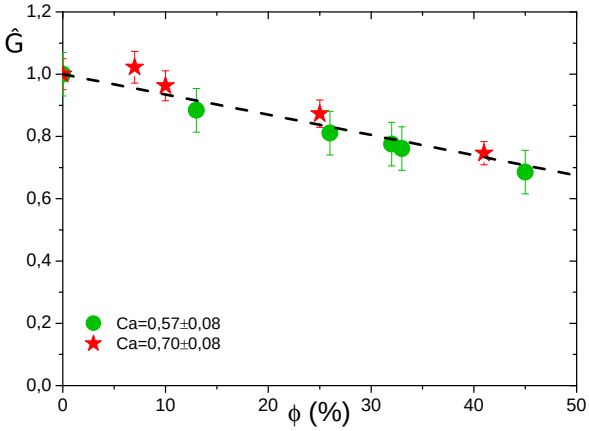


FIGURE 3.2 – Influence de la tension de surface : module élastique adimensionné en fonction de la fraction volumique en gaz pour deux séries de suspensions de bulles de rayon comparable, mais de tension de surface très différente (deux fois plus faible pour le système dont les points expérimentaux sont représenté par les étoiles). Le module élastique de l'émulsion interstitielle a été ajusté pour que les nombres capillaires élastiques soient comparables. La ligne pointillée est un ajustement linéaire qui décrit bien les deux séries de données.

des constituants chimiques seuls, par exemple).

2 . Apports des modèles micro-mécaniques

Pour analyser quantitativement nos résultats, nous nous appuyons sur des modèles micro-mécaniques, qui permettent par exemple de décrire la réponse linéaire des matériaux poreux [24] mais aussi des suspensions de particules dans un fluide à seuil, comme nous l'avons vu à la fin du chapitre 1. Nous commençons par examiner le cas des suspensions diluées dans la limite des très grands et des très petits nombres capillaires, avant d'exposer un modèle micro-mécanique permettant d'estimer quantitativement le module élastique de la suspension de bulles pour la gamme de fractions volumiques et de nombres capillaires expérimentalement explorée.

a) Bornes en régime dilué : déformabilité des bulles Nous avons vu dans le chapitre 1 que des expressions analytiques pour la viscosité relative $\eta(\phi)/\eta(0)$ des suspensions de bulles très peu déformées dans les liquides newtoniens peuvent être calculées en régime dilué dans deux cas limites : celui où les bulles sont indéformables (nombre capillaire Ca_{visq} nul), auquel cas la viscosité de la suspension augmente avec ϕ, et

celui où les bulles opposent une résistance nulle à la déformation (nombre capillaire Ca_{visq} infini), auquel cas la viscosité de la suspension diminue avec ϕ.

Le cas limite $Ca_{elast} \to \infty$ permet de décrire des systèmes dans lesquels la tension de surface est négligeable devant les autres échelles de contrainte du problème. La résistance des bulles à la déformation est alors nulle. Cette situation se rencontre couramment dans le cas des matériaux poreux usuels, qui possèdent une matrice dont la rigidité est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la résistance des bulles. Des travaux de micro-mécanique pour ces milieux poreux ont établi l'expression du module élastique $G'(\phi)$ pour un matériau poreux dont la matrice a pour module élastique $G'(0)$. En régime dilué, on a [24] :

$$G'(\phi) = G'(0)(1 - \frac{5}{3}\phi) \tag{3.2}$$

Cette expression est analogue à celle qui a été établie pour la viscosité des suspensions de bulles diluées dans un fluide newtonien dans le cas où Ca_{visq} tend vers l'infini (équation 1.10). Cette similitude n'est pas fortuite : dans les deux cas (bulles dans un liquide newtonien ou bulles dans une matrice élastique) on étudie ici la réponse linéaire du système (viscosité dans le cas newtonien, module élastique dans le cas du fluide à seuil) pour des bulles faiblement déformées. En s'appuyant sur cette symétrie des équations, on s'attend donc, en régime dilué, à une augmentation du module élastique des suspensions de bulles indéformables dans un fluide à seuil :

$$G'(\phi) = G'(0)(1 + \phi) \tag{3.3}$$

analogue à l'augmentation de viscosité relative des suspensions de bulles non-déformables dans un fluide newtonien.

Ces deux fonctions sont tracées en lignes pointillées sur la figure 3.3, ainsi que les points expérimentaux pour les plus petites et les plus grandes valeurs de Ca_{elast} que nous avons pu atteindre avec nos systèmes. Comme attendu, tous nos points expérimentaux se situent entre les deux bornes du régime dilué pour les bulles infiniment rigides ou infiniment molles : nous sommes d'une manière générale dans un cas intermédiaire où les bulles opposent une résistance à la déformation qui est comparable à celle du milieu qui les entoure. Ceci est cohérent avec les valeurs de Ca_{elast} que nous calculons (entre 0.23 ± 0.05 et 9 ± 1.2). Pour les grandes valeurs de Ca_{elast}, le bon accord aux faibles fractions volumiques en gaz entre la borne théorique pour des bulles sans tension de surface et les points expérimentaux montre que l'estimation théorique à $Ca_{elast} \to \infty$ est déjà une bonne approximation pour des valeurs de $Ca_{elast} \sim 10$. À l'autre extrême, nous ne sommes en revanche pas parvenus à formuler des systèmes avec Ca_{elast} <0.2 - 0.3. Les résultats obtenus sur les systèmes avec Ca_{elast} ∼0.2 - 0.3 montrent que ces valeurs du nombre capillaire élastique correspondent à des bulles qui sont encore déformables dans la matrice élastique : nous ne sommes pas

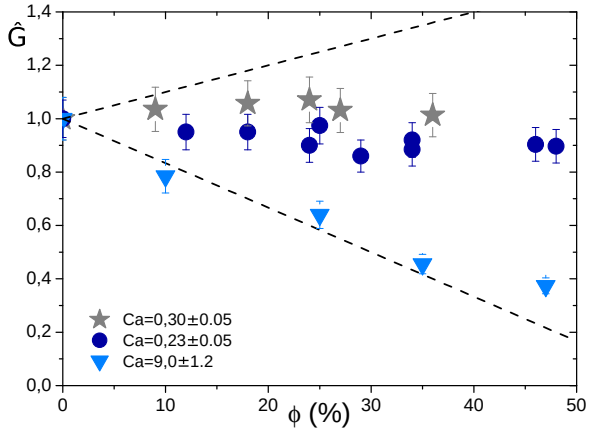


FIGURE 3.3 – Module élastique adimensionné en fonction de la fraction volumique en gaz : bornes théoriques en régime dilué et valeurs extrêmes expérimentalement atteintes pour Ca_{elast}.

parvenus à nous approcher du régime de croissance du module élastique avec ϕ. Pour diminuer encore le nombre capillaire, deux pistes principales peuvent être envisagées : réduire le module $G'(0)$ de l'émulsion interstitielle, ou diminuer le rayon des bulles. Réduire $G'(0)$ peut se faire en diluant plus l'émulsion ou en augmentant la taille des gouttes d'huile. Diluer l'émulsion n'est pas une bonne solution : nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une dilution trop importante conduit à une grande incertitude expérimentale sur la valeur de $G'(0)$. Augmenter la taille des gouttes ou diminuer le rayon des bulles n'est pas non plus une solution adaptée à nos systèmes, car il nous faut rester dans le domaine de validité de l'hypothèse de milieu continu pour le matériau entre les bulles, et donc conserver une séparation d'échelle entre la distance inter-bulles et le rayon des gouttes. L'ordre de grandeur de la distance inter-bulles donné au début de ce chapitre montre qu'avec de plus petites bulles ou de plus grosses gouttes, des effets de taille finie pourraient venir parasiter les mesures même pour des fractions volumiques en gaz inférieures à 50%. À cause de ces limitations expérimentales, qui viennent de la nature de nos fluides à seuil modèles, nous n'avons pas pu explorer la gamme des petits nombres capillaires. D'autres matériaux solides mous, peut-être à base de microémulsions ou de polymères seraient sans doute à concevoir pour réaliser cette étude.

b) Sphère élastique équivalente, régime semi-dilué Pour des valeurs finies du nombre capillaire élastique, le module élastique de la suspension ne dépend plus seulement de la fraction volumique en gaz : c'est une fonction de ϕ et de la valeur de Ca_{elast}. Il est donc nécessaire de prendre en compte explicitement dans le calcul de micro-mécanique la tension de surface de la bulle. La modélisation par une approche

micro-mécanique du comportement des suspensions de bulles dans un fluide à seuil fait l'objet du travail de thèse de Thị-Thùy-Linh Nguyễn sous la direction de Xavier Chateau. Nous ne donnons donc pas ici de détails sur le calcul, mais seulement dans le paragraphe suivant les principes mis en œuvre et les estimations obtenues, pour les comparer à nos résultats expérimentaux.

La présence de cette tension de surface provoque d'une part une discontinuité de contrainte à l'interface entre phase continue et phase dispersée et d'autre part un couplage géométrique entre la déformation de la phase continue et la "force de rappel" capillaire, via la déformation de la bulle. Pour résoudre ce problème à l'échelle d'une bulle, d'abord, le travail de thèse de Thị-Thùy-Linh Nguyễn s'appuie sur des travaux de Palierne [63] qui s'intéressent au comportement des émulsions diluées. Ces systèmes sont formellement analogues : les émulsions diluées sont des dispersions de gouttes d'une première phase dans une seconde, avec une tension interfaciale entre les deux phases. Palierne a montré que pour ces émulsions diluées, une goutte de phase dispersée se comporte dans la phase continue comme une inclusion élastique équivalente, dont l'élasticité est d'origine capillaire et qui ne possède plus de tension interfaciale. En appliquant ce résultat au cas particulier des bulles dans un fluide à seuil de module élastique $G'(0)$, la thèse de Linh Nguyễn montre que la bulle se comporte dans la matrice comme une particule élastique, dont l'élasticité équivalente est donnée par la formule [63, 76] :

$$G^{eq} = G'(0)\frac{8}{3 + 20Ca_{elast}} \tag{3.4}$$

où Ca_{elast} est défini comme précédemment. On remarque au passage que l'élasticité équivalente de la bulle dépend de celle de la matrice dans laquelle elle est plongée. C'est l'élasticité relative de la bulle comparée à celle de la matrice qui va fixer la réponse élastique macroscopique de la suspension.

Une fois le problème résolu à l'échelle de la bulle, il est possible de calculer une estimation du module élastique de la suspension via un schéma d'homogénéisation qui permet de prendre en compte les interactions hydrodynamiques entre bulles. Dans le schéma de Mori-Tanaka, qui est valable dans un régime semi-dilué, le travail de thèse de Linh Nguyen montre que le module élastique adimensionné de la suspension s'écrit [76] :

$$\hat{G}(\phi, Ca_{elast}) = 1 - \frac{\phi(4Ca_{elast} - 1)}{1 + \frac{12}{5}Ca_{elast} - \frac{2}{5}\phi(1 - 4Ca_{elast})} \tag{3.5}$$

C'est, comme on peut s'y attendre, une fonction de ϕ et de Ca_{elast}. En la développant à l'ordre 1 en ϕ et en prenant la limite $Ca_{elast} \to 0$ ou $Ca_{elast} \to \infty$, on retrouve les limites diluées évoquées précédemment pour les suspensions de bulles indéformables ou sans résis-

tance à la déformation [1].

Cette fonction est tracée en trait plein de la même couleur que les points expérimentaux sur les graphes 3.4a à 3.4c, qui reprennent les données présentées plus haut (figures 3.1 et 3.2, influence de R, $G'(0)$ et σ). On voit qu'elle reproduit bien le comportement des suspensions étudiées expérimentalement, pour la dépendance avec chacun des paramètres. On note que l'accord est moins bon pour les suspensions de petites bulles dans l'émulsion 1 ($Ca_{elast} = 0.23$). Cet écart est peut-être dû à la plus grande polydispersité de la mousse employée pour ces suspensions : nous ne savons pas comment s'équilibre la contribution des différentes classes de rayon de bulles dans le cas d'une mousse polydisperse.

Le graphe 3.4d résume l'accord entre module élastique mesuré et module élastique estimé par l'approche micro-mécanique pour tous les systèmes que nous avons étudiés. Cet accord est bon sur toute la gamme de modules élastiques que nous avons explorée.

1. On peut remarquer au passage que la limite de cette fonction pour $Ca \to \infty$ (sans faire l'approximation du régime dilué) est égale à la borne de Mori-Tanaka, qui est une borne théorique supérieure pour le module élastique d'un matériau élastique contenant des pores sans tension de surface [24]. Ce schéma d'homogénéisation prédit donc une estimation du module élastique adimensionné exactement égale à cette borne théorique dans le cas d'un nombre capillaire infini.

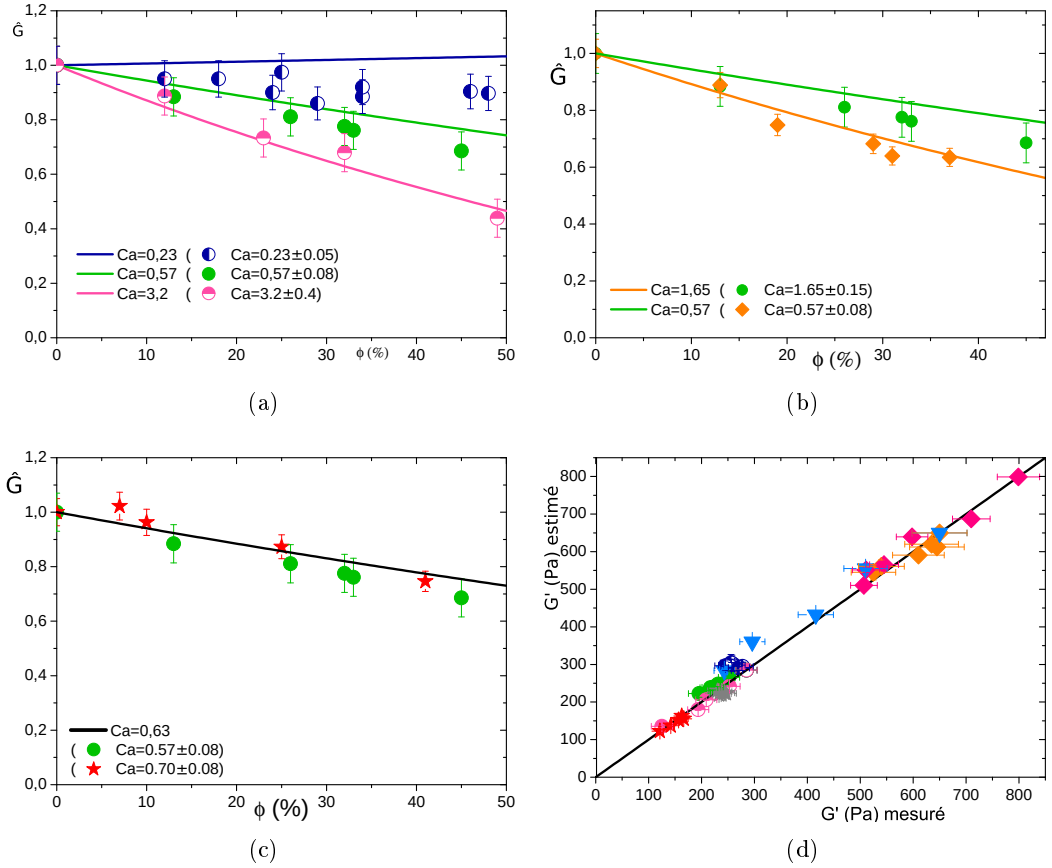


FIGURE 3.4 – a, b, c : Comparaison entre le module élastique adimensionné en fonction de la fraction volumique en gaz estimé par l'approche micro-mécanique (en trait plein sur les graphes) et les valeurs expérimentalement mesurées (les points sont les mêmes que ceux qui ont été présentés sur les graphes des figures 3.1 et 3.2). a : influence du rayon des bulles ; b : influence du module élastique de l'émulsion interstitielle ; c : influence de la tension de surface. 3.4d : Comparaison entre module élastique estimé par l'approche micro-mécanique (équation 3.5) et module élastique mesuré sur toutes les suspensions, à toutes les fractions volumiques testées. La ligne en trait plein est le tracé de la fonction $y = x$.

3 . Synthèse : module élastique adimensionné en fonction de Ca_{elast}

L'approche expérimentale de variation systématique des paramètres caractérisant nos matériaux nous a permis d'identifier les deux nombres sans dimension qui gouvernent le comportement élastique linéaire de nos suspensions de bulles dans un fluide à seuil : la fraction volumique en gaz ϕ et un nombre capillaire élastique Ca_{elast} qui compare l'élasticité du fluide à l'élasticité équivalente de la bulle dans ce fluide. Cette description est confirmée par l'approche micro-mécanique, dans laquelle ces deux nombres apparaissent naturellement dans l'estimation du module élastique adimensionné des suspensions. Nous avons jusqu'à présent raisonné à nombre capillaire fixé, c'est-à-dire à système expérimental donné, en étudiant la variation de $\hat{G}$ avec ϕ. Pour compléter la description de la dépendance de $\hat{G}(\phi, Ca_{elast})$ avec ses deux variables, nous traçons sur la figure 3.5 $\hat{G}$ en fonction de Ca_{elast}, pour quatre valeurs de ϕ obtenues par interpolation des points expérimentaux de $\hat{G}(\phi)$. La fonction donnée par l'équation 3.5 est également tracée pour ces valeurs.

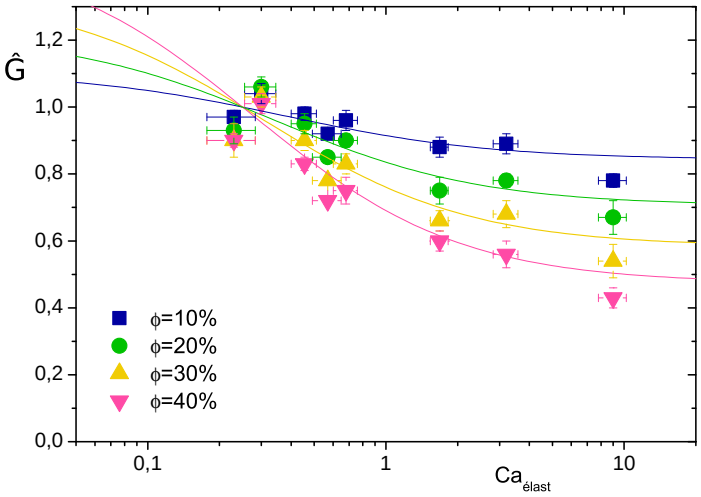


FIGURE 3.5 – Module élastique adimensionné en fonction de Ca_{elast}, pour quatre fractions volumiques en gaz. Les points sont des interpolations à ϕ =10, 20, 30 ou 40% à partir des données expérimentales. Les lignes continues sont issues de l'équation 3.5, prise à ces fractions volumiques.

Les points expérimentaux sont comme précédemment en bon accord avec le tracé de l'estimation micro-mécanique. On retrouve la plus grande dispersion et l'écart à l'estimation pour les petits nombres capillaires, où la plus grande largeur de distribution du rayon des bulles se traduit par une incertitude plus grande sur la valeur de Ca_{elast}. Toutes les courbes se croisent en $\hat{G} = 1$ pour Ca_{elast}=0.25. Ce résultat peut se comprendre en revenant à l'équation 3.4 qui définit l'élasticité équivalente de la bulle dans le fluide à seuil : pour $Ca_{elast} = 0.25$, $G^{eq} = G'(0)$. La présence des bulles ne modifie donc pas l'élasticité

de la suspension, qui est égale à celle du fluide interstitiel quel que soit ϕ, conformément à ce que nous avons observé expérimentalement : pour $Ca_{elast} = 0.3 \pm 0.05$, on mesure $\hat{G}(\phi) \sim 1$ (voir figure 3.3). Enfin, pour $Ca_{elast} < 0.25$, nous ne disposons que de l'estimation micro-mécanique, qui prédit une croissance du module élastique. Le développement de systèmes mieux adaptés à l'étude de cette gamme des petits nombres capillaires pourrait permettre de préciser ce résultat.

II - Module de viscosité G''

Comme expliqué dans le chapitre 2, les oscillations à 1 Hz ne permettent pas de déterminer précisément le module visqueux G'' des suspensions car celui-ci est trop faible et rapidement confondu dans la transformée de Fourier du signal avec le bruit présent dans les oscillations. Pourtant, la détermination de ce module est complémentaire de celle de G', car elle nous renseigne sur la dissipation introduite dans la suspension par la présence des bulles. Pour obtenir un meilleur rapport signal sur bruit lors de cette mesure, nous avons formulé des systèmes dans lesquels la dissipation du fluide à seuil a été augmentée par ajout d'une grande quantité de glycérol dans la phase continue de l'émulsion. Ces émulsions ne sont pas très faciles à manipuler, parce que la forte teneur en glycérol dans la phase aqueuse tend à faire précipiter le TTAB pour des températures inférieures à 23°C environ. Cette précipitation peut modifier la phase aqueuse de l'émulsion (présence de cristaux en forme d'aiguilles) et nous avons parfois pu observer des déstabilisations de l'émulsion à basse température. Les mesures de rhéométrie sont réalisées dans une géométrie thermostatée à 25°C, température à laquelle l'émulsion est stable, mais il faut prendre garde au stockage et à la manipulation de l'émulsion. Après de nombreux essais préparatoires, nous avons réalisé deux lots de cette émulsion (émulsions 4a et 4b), qui malgré nos précautions n'ont pas strictement les mêmes propriétés rhéologiques. La sensibilité de l'émulsion aux conditions extérieures est peut-être une des raisons de cette variabilité.

1 . Résultats expérimentaux

Nous avons préparé des suspensions de bulles de rayon $R = 50$ μm dans l'émulsion 4a, et $R = 150$ μm dans l'émulsion 4b. Le module de viscosité $G''(\phi)$ de ces suspensions a été étudié en réalisant un balayage en fréquence dont les détails sont donnés dans le chapitre 2. Pour une suspension à ϕ donné, la réponse en fréquence de la suspension de bulles a la même allure que celle de l'émulsion interstitielle, avec en particulier la même dépendance en fréquence entre environ 2 et 20 Hz. La réponse obtenue pour l'émulsion 4a et pour une suspension de bulles dans cette émulsion sont tracées sur la figure 3.6. On remarque que la valeur absolue de G'' est plus faible dans le cas de la suspension. Pour quantifier cette

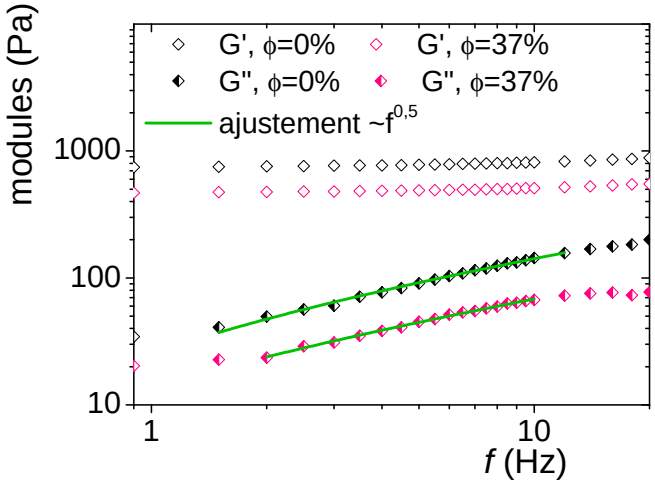


FIGURE 3.6 – Modules mesurés lors du balayage en fréquence sur l'émulsion 4a et une suspension de bulles à $\phi = 37\%$ dans cette émulsion.

diminution, on ajuste la réponse en fréquence du module visqueux des suspensions par $G''(f,\phi) = a(\phi)f^{0.5}$. La réponse de l'émulsion interstitielle s'écrit $G''(f,0) = a(0)f^{0.5}$. On s'intéresse ensuite pour décrire la décroissance du module visqueux à l'évolution du module adimensionné : $\widehat{G''}(\phi) = a(\phi)/a(0)$. $\widehat{G''}(\phi)$ est tracé pour les deux séries de suspensions de bulles dans des émulsions visqueuses sur la figure 3.7. Sur cette même figure, on a reporté pour comparaison l'évolution du module élastique adimensionné $\hat{G}(\phi)$ pour les deux systèmes. On observe pour les deux systèmes que le module visqueux $\widehat{G''}$ décroît beaucoup plus rapidement que le module élastique $\hat{G}$. Par ailleurs, les valeurs obtenues pour $\widehat{G''}$ sont similaires pour les deux systèmes étudiés, bien que le rayon des bulles soit trois fois plus grand dans l'un que dans l'autre et que les modules élastiques adimensionnés $\hat{G}$ soient différents pour les deux systèmes. Le module élastique et le module visqueux ne semblent donc pas affectés de la même façon par la présence des bulles.

2 . Dissipation volumique à l'échelle d'une bulle

Pour comprendre le lien entre la présence des bulles dans la suspension et la diminution de la dissipation en régime solide, nous nous intéressons à la nature de la dissipation dans chacune des phases, émulsion interstitielle d'une part et bulle d'autre part.

Dans l'émulsion interstitielle, la puissance dissipée par unité de volume s'écrit $(G''(0,f)\gamma_o) \times \gamma_o f$ (produit de la contrainte par le taux de cisaillement) où f est la fréquence des oscillations et γ_o l'amplitude de la déformation oscillante.

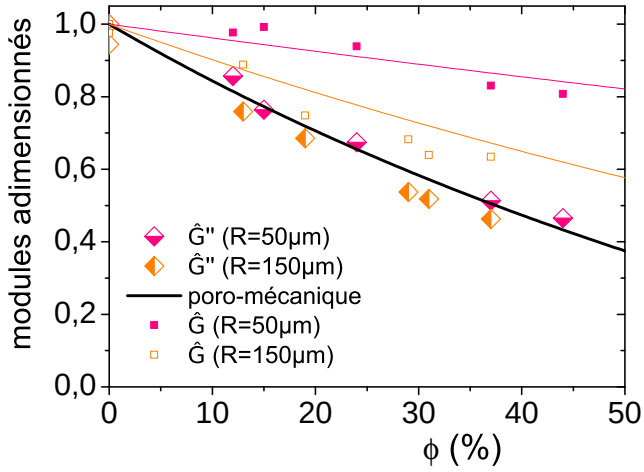


FIGURE 3.7 – Modules élastique adimensionnés ($\hat{G}$), et modules visqueux adimensionnés ($\widehat{G''}$), en fonction de la fraction volumique en gaz, pour des suspensions de bulles de 50 μm dans l'émulsion 4a et de 150 μm dans l'émulsion 4b. Les courbes colorées en trait plein sont les estimations de l'équation 3.5 pour $\hat{G}$. La courbe noire est donnée par l'équation 3.7.

Pour la bulle, la dissipation provient de la viscosité de surface (la viscosité du gaz qui la compose est négligeable). La viscosité de l'interface de la bulle possède deux contributions : une viscosité de cisaillement de surface et une viscosité dilatationnelle de surface. Pour la plupart des solutions de tensio-actifs, la viscosité de cisaillement de surface est négligeable devant la viscosité dilatationnelle de surface [18]. La dissipation de la bulle est donc majoritairement due au changement d'aire de la bulle sous cisaillement. L'amplitude de la déformation oscillante appliquée au système est faible ($\gamma_o \sim 10^{-4}$), et il n'y a donc pas de déplacement macroscopique des tensio-actifs à l'interface : la variation d'aire est donc purement géométrique et ne s'accompagne pas d'une variation de densité surfacique de tensio-actif. La variation relative de l'aire de la bulle est proportionnelle [2] à $\gamma_o R^2$. L'effort dans la membrane dû à la viscosité dilatationnelle de surface (η_d) intégré sur la bulle est proportionnel à $\eta_d \gamma_o R^2 f$. La puissance dissipée par la bulle est donc proportionnelle à $\eta_d R^2 {\gamma_o}^2 f^2$, ce qui donne une dissipation par unité de volume dans la bulle proportionnelle

2. On montre dans le calcul d'homogénéisation que la bulle de rayon R baignant dans un milieu élastique infini soumis à un cisaillement simple d'amplitude γ_o se déforme en un ellipsoïde dont le demi-grand axe selon l'un des axes principaux du cisaillement s'allonge de δR avec $\delta R/R$ proportionnel à γ_o. Selon l'autre axe du cisaillement, le demi-axe de l'ellipsoïde s'est contracté de δR. Enfin, dans la direction transverse au plan de cisaillement, le demi-axe n'est pas modifié et vaut donc R. Si l'on calcule l'aire d'un tel ellipsoïde à l'ordre 1 en γ_o, on trouve $\mathcal{A} = 4\pi R^2 + 4/3\pi R\delta R$. La variation de surface au premier ordre est donc proportionnelle à $\gamma_o R^2$.

à $(\eta_d \gamma_o^2 f^2)/R$.

Nous pouvons ainsi définir un nombre capillaire dissipatif en régime solide, Ca_{diss} qui compare la puissance dissipée par unité de volume dans l'émulsion à celle qui est dissipée par unité de volume dans les bulles :

$$Ca_{diss} = \frac{G''(0, f)}{f\eta_d/R} \tag{3.6}$$

Il nous faut maintenant des ordres de grandeur pour estimer la valeur de ce nombre capillaire. La valeur de $G''(0)$ pour $f = 8$ Hz, fréquence qui se situe à peu près au centre du domaine où la loi de puissance en $f^{0.5}$ est valable, est 95 Pa pour l'émulsion 4a et 125 Pa pour l'émulsion 4b. Nous avons vu que la mesure de tensiométrie dynamique que nous avons effectuée ne permet pas de mesurer η_d pour les solutions de tensio-actifs mobiles. On peut toutefois obtenir η_d par rhéologie de surface. Pour des solutions de tensio-actifs mobiles, on trouve dans la littérature $\eta_d \sim 10^{-5}$ à 10^{-4} mPa.m.s [38, 7]. Pour les suspensions de bulles avec $R = 50$ μm dans l'émulsion 4a, on a donc Ca_{diss} de l'ordre de 6 à 60 en fonction de la valeur exacte de la viscosité de surface. Pour les suspensions de bulles avec $R = 150$ μm dans l'émulsion 4b, on trouve Ca_{diss} de l'ordre de 23 à 230. Ces valeurs élevées pour Ca_{diss} montrent que la dissipation dans l'émulsion est beaucoup plus élevée que dans les bulles.

Ce résultat peut se comprendre de manière plus intuitive en remarquant que dans l'émulsion aussi, une partie au moins de la dissipation provient d'une viscosité de surface, à l'interface entre les gouttes d'huile et la phase aqueuse. Les gouttes sont stabilisées par le même tensio-actif que les bulles, la viscosité dilatationnelle de surface des gouttes est sans doute comparable à celle des bulles, mais leur rayon est très inférieur à celui des bulles. En conséquence, la surface spécifique des gouttes dans l'émulsion est très largement supérieure à celle des bulles, ce qui devrait se traduire par une dissipation beaucoup plus importante dans l'émulsion. Cet argument n'est valable qu'en ordre de grandeur, car les gouttes d'huile de l'émulsion ne sont pas tout à fait analogues aux bulles de la suspension : elles sont faites d'un liquide visqueux, et sont comprimées les unes contre les autres. Étant donné que la décroissance que nous observons pour $\widehat{G''}$ est indépendante du rayon des bulles, et donc de leur surface spécifique, on peut supposer que la dissipation dans les bulles est si faible qu'elle est négligeable devant celle de l'émulsion. Cela correspondrait bien à des valeurs très élevées de Ca_{diss}.

Puisque la contribution des bulles à la dissipation totale de la suspension est très faible, nous pouvons nous appuyer sur l'approche micro-mécanique développée pour le module élastique de nos suspensions (les équations étant analogues pour le module visqueux), prise dans la limite des nombres capillaires infinis. En prenant la limite $Ca \to \infty$ dans

l'équation 3.5, on obtient :

$$\frac{G''(\phi)}{G''(0)} = \frac{1-\phi}{1+(2/3)\phi} \tag{3.7}$$

Cette fonction est tracée en trait noir sur la figure 3.7. Elle est en bon accord avec la décroissance de $G''(\phi)$ qui est expérimentalement mesurée, ce qui semble indiquer que la dissipation dans les bulles est bien négligeable. En terme de nombre capillaire dissipatif, cela signifie que les valeurs de Ca_{diss} en jeu sont suffisamment élevées pour que la limite $Ca_{diss} \to \infty$ soit une bonne approximation pour nos systèmes expérimentaux.

III - Discussion : cas particulier $Ca \to \infty$

Les modules G', G'' auxquels nous nous intéressons dans cette partie sont la réponse linéaire de nos suspensions de bulles dans un fluide à seuil en dessous de la contrainte seuil. Nous souhaitons maintenant comparer nos résultats à ceux qui ont été obtenus dans la littérature pour la réponse linéaire de suspensions de bulles dans un fluide newtonien, c'est-à-dire la viscosité relative de ces suspensions. Comme expliqué au chapitre 1, deux types de mesures ont été effectuées sur ces systèmes : des mesures en écoulement permanent et des mesures en régime oscillant. Dans toutes nos expériences pour déterminer les modules des suspensions de bulles dans les fluides à seuil, les bulles sont éventuellement déformables dans le fluide, mais elles sont très peu déformées (on se place dans un régime d'élasticité linéaire). Pour comparaison avec nos systèmes, nous choisissons donc des données expérimentales sur la viscosité des suspensions de bulles dans les liquides newtoniens qui ont été obtenues dans un cas où les bulles étaient non-déformées par la mesure. Deux séries de données vérifient cette condition : les mesures de viscosité en écoulement permanent de Rust et Manga [69] pour des nombres capillaires Ca_{visq} petits, et les mesures en oscillations de Llewellin et al. [46] pour de hautes fréquences (grands nombres capillaires dynamiques).

Nous avons vu plus haut dans ce chapitre 3 que nos systèmes expérimentaux ne nous ont pas permis d'étudier la limite des petits nombres capillaires élastiques Ca_{elast} en raison de la formulation de nos systèmes. Par ailleurs, les mesures de module de dissipation que nous avons réalisées sur deux systèmes ont montré que nous avions exploré des grands nombres capillaires dissipatifs Ca_{diss}. Nous ne disposons donc pas de données à petit nombre capillaire que nous pourrions comparer aux mesures en régime permanent de Rust et Manga. En revanche, nous disposons de données à grand nombre capillaire, à la fois pour Ca_{elast} et pour Ca_{diss}. Nous nous intéressons donc au comportement des suspensions de bulles dans la limite $Ca \to \infty$, qu'il s'agisse de Ca_{visq}, Ca_{elast} ou Ca_{diss}, à la fois dans un fluide newtonien et dans un fluide à seuil.

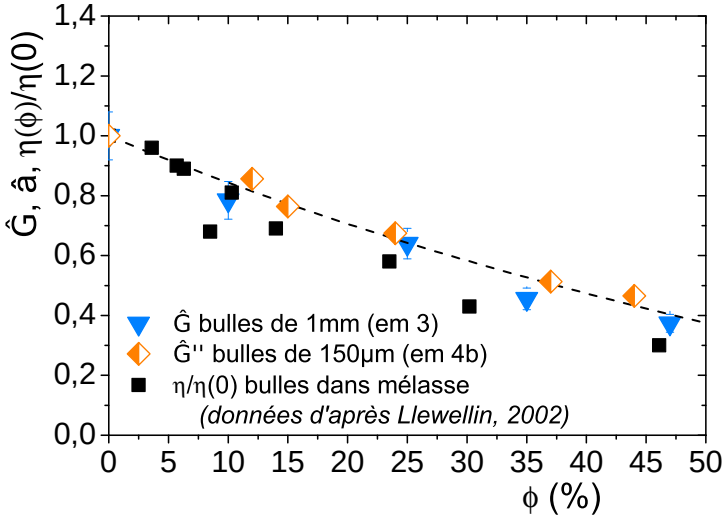


FIGURE 3.8 – Systèmes à grands nombres capillaires : modules $\hat{G}$ et $\widehat{G''}$ pour des suspensions de bulles dans des fluides à seuil avec Ca_{elast} (resp.Ca_{diss}) grand ; viscosité adimensionnée pour des suspensions de bulles dans un liquide newtonien avec Ca_{visq} grand. La courbe en pointillés est la fonction 3.7.

Pour chacun de ces cas, nous traçons sur la figure 3.8, en grandeurs adimensionnées, la réponse linéaire de ces systèmes en fonction de la fraction volumique en gaz : viscosité adimensionnée pour les suspensions de bulles dans un liquide newtonien, module élastique et module visqueux adimensionnés pour les suspensions de bulles dans un fluide à seuil. Sur cette même figure est également rappelée par une ligne pointillée la fonction donnée par l'équation 3.5 dans la limite $Ca \to \infty$.

Les trois séries de données expérimentales, bien qu'elles comparent des quantités différentes, se rassemblent et sont bien décrites par l'expression théorique $\frac{1-\phi}{1+(2/3)\phi}$. Cette évolution commune des propriétés des suspensions avec ϕ n'est pas fortuite : ces trois cas correspondent à la mesure d'une propriété linéaire d'une suspension de bulles faiblement déformées et de contribution négligeable à cette propriété comparée à la contribution du fluide porteur. La dissipation visqueuse des bulles est négligeable devant celle de la mélasse ou de l'émulsion, et leur élasticité est négligeable devant celle de l'émulsion. Ainsi, dans la limite des grands nombres capillaires, la réponse linéaire de la suspension se décrit par un même formalisme et les points expérimentaux se regroupent sur une même courbe.

C - Seuil de plasticité τ_y

Pour de plus grandes déformations (ou des contraintes plus élevées), la suspension sort du régime de visco-élasticité linéaire que nous avons décrit dans la partie précédente. Lors de la mise en écoulement à vitesse constante, elle accumule déformation élastique et déformation plastique, pendant lesquelles la contrainte croît jusqu'à atteindre la contrainte seuil de la suspension (voir figure 2.20 dans le chapitre précédent pour une illustration). Une fois ce seuil d'écoulement atteint, on observe un plateau de contrainte tandis que la déformation croît linéairement avec le temps. Dans cette partie, nous présentons d'abord l'évolution de la contrainte seuil au plateau τ_y des suspensions de bulles dans un fluide à seuil, puis nous discuterons sur un exemple l'allure de la courbe contrainte-déformation lors de cette mesure de la contrainte seuil.

I - Contrainte seuil au plateau τ_y

1 . Résultats expérimentaux

Les suspensions de bulles présentent, comme le fluide à seuil interstitiel, un plateau de contrainte $\tau_y(\phi)$ une fois passé le régime transitoire de mise en écoulement. La contrainte seuil adimensionnée $\tau_y(\phi)/\tau_y(0)$ de presque tous les systèmes que nous avons étudiés est tracée en fonction de ϕ sur la figure 3.9.

Ce résultat appelle deux commentaires : tout d'abord, bien que la physico-chimie des systèmes employés soit différente, ainsi que le rayon des bulles présentes dans les suspensions, on observe que tous les points présentés ci-dessus suivent une même tendance. Ce n'était pas le cas pour les modules élastiques de ces mêmes systèmes, par exemple. De plus, pour tous ces systèmes, la fraction volumique de gaz semble ne pas avoir d'effet sur la contrainte seuil des suspensions : $\tau_y(\phi)/\tau_y(0) \sim 1$, et ce jusqu'à 50% de gaz, même pour des suspensions contenant des bulles millimétriques.

Ce résultat surprenant conduit à s'interroger sur l'importance des contraintes capillaires dans ce système, puisque malgré la gamme de rayon et de tension de surface des bulles explorée, aucun effet de ces paramètres ne semble se manifester sur la contrainte seuil des suspensions. Pour quantifier l'importance de la capillarité lors de la mesure de la contrainte seuil, nous introduisons comme précédemment un nombre capillaire que l'on pourrait qualifier de "plastique" qui compare la contrainte dans l'émulsion lorsque le plateau de contrainte est atteint (la contrainte seuil de la suspension est atteinte) et la contrainte capillaire. Pour la contrainte capillaire, nous utiliserons comme précédemment la pression de Laplace comme ordre de grandeur $(2\sigma/R)$. Pour la contrainte dans la suspension, nous utiliserons la contrainte seuil de l'émulsion interstitielle en remarquant que la suspension

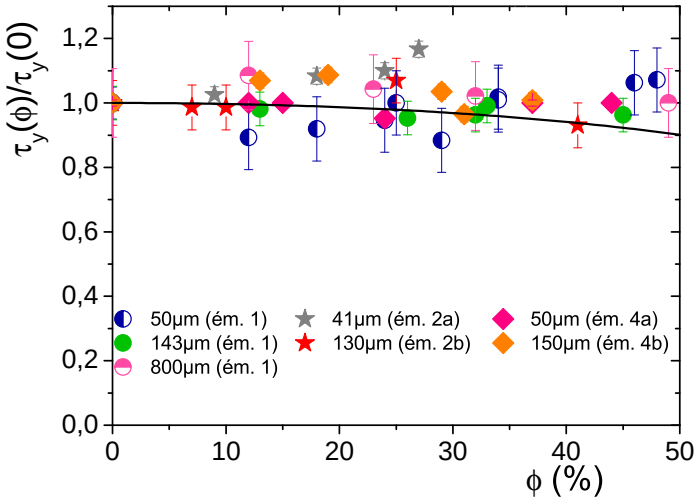


FIGURE 3.9 – Contrainte seuil au plateau, adimensionnée par celle du fluide interstitiel, en fonction de ϕ pour 7 systèmes que nous avons étudiés. La courbe en trait plein est l'estimation micro-mécanique donnée par l'équation 3.9.

atteint macroscopiquement son seuil d'écoulement lorsque l'émulsion interstitielle atteint, au moins partiellement, son propre seuil d'écoulement. Nous choisissons donc de définir ce nombre capillaire comme :

$$Ca_{plast} = \frac{\tau_y(0)}{2\sigma/R} \tag{3.8}$$

Pour tous les systèmes présentés sur la figure 3.9, ce nombre capillaire est toujours très petit, entre 0.0069 et 0.11. Cette faible valeur de Ca_{plast} laisse penser que lorsque la suspension atteint sa contrainte seuil, les bulles sont très rigides comparées à l'émulsion qui les entoure et qu'elles sont donc indéformables.

2 . Comparaison avec les suspensions de billes - micro-mécanique

La rigidité des bulles dans l'émulsion lors de la mesure de la contrainte seuil ne suffit pas à elle seule à expliquer que cette contrainte seuil ne varie pas avec l'ajout de bulles dans le matériau. On peut ici se souvenir du cas des suspensions de particules solides dans les fluides à seuil, dont nous avons parlé au chapitre 1. Nous avions vu que la contrainte seuil de ces suspensions augmente avec la fraction volumique de solide, pour des gammes de fractions volumiques, propriétés rhéologiques du fluide interstitiel et rayon des particules comparables à ce qui est mesuré sur nos suspensions de bulles. La différence de comporte-

ment macroscopique entre les suspensions de sphères de matériau solide et celles de bulles indéformables est une nouvelle manifestation de la condition à l'interface entre l'inclusion et le fluide porteur. Nous avons déjà rencontré cet effet à propos de la viscosité des suspensions de bulles indéformables dans les liquides newtoniens (voir partie C du chapitre 1). La viscosité réduite est une fonction croissante de la fraction volumique en gaz, mais dont l'augmentation est moindre comparée à celle de la viscosité des suspensions de sphères solides dans un même liquide. La présence de glissement libre à l'interface d'une bulle réduit la viscosité totale de la suspension dans un liquide newtonien. Dans le cas de la contrainte seuil qui nous intéresse ici, l'effet de ces interfaces libres conduit à annuler la croissance de la contrainte seuil avec ϕ.

Malgré cette différence de condition à l'interface, il est possible de s'appuyer sur certains résultats de micro-mécaniques établis pour les suspensions de billes dans les fluides à seuil. Nous avons vu au chapitre 1 partie C, lorsque nous avons présenté les résultats de la littérature sur ces suspensions, qu'il était possible de relier la contrainte seuil adimensionnée de ces suspensions à leur réponse linéaire $g(\Phi)$ [15] :

$$\frac{\tau_y(\phi)}{\tau_y(0)} = \sqrt{(1-\phi)g(\phi)} \tag{3.9}$$

Plus de détails sur cette relation, dont nous rappelons la validation expérimentale [53], sont donnés en annexe A. Pour nos suspensions de bulles non-déformables lors de la mesure de la contrainte seuil, dont les bulles ne stockent ni ne dissipent d'énergie, on peut obtenir la valeur de la contrainte seuil adimensionnée pour peu que l'on connaisse la réponse linéaire $g(\Phi)$ de la suspension, c'est-à-dire le module élastique (ou le module visqueux) d'une suspension de bulles indéformables dans un fluide à seuil. La valeur de $G'(\phi)/G'(0)$ pour des bulles rigides n'a pas pu être mesurée avec nos systèmes : c'est précisément la limite des petits nombres capillaires Ca_{elast} que nous n'avons pu atteindre. Par ailleurs, nous n'avons atteint que de très grands nombres capillaires dissipatifs. Faute de mieux, nous utilisons donc pour $g(\phi)$ l'expression de $G'(\phi)/G'(0)$ donnée par l'équation 3.5 dans la limite $Ca = 0$. On obtient alors :

$$\frac{\tau_y(\phi)}{\tau_y(0)} = \sqrt{(1-\phi)\frac{5+3\phi}{5-2\phi}} \tag{3.10}$$

Cette fonction est tracée pour comparaison avec les données expérimentales sur la figure 3.9. On voit qu'elle varie très mollement avec ϕ, ce qui est cohérent avec les valeurs de contrainte seuil à peu près constante expérimentalement mesurées.

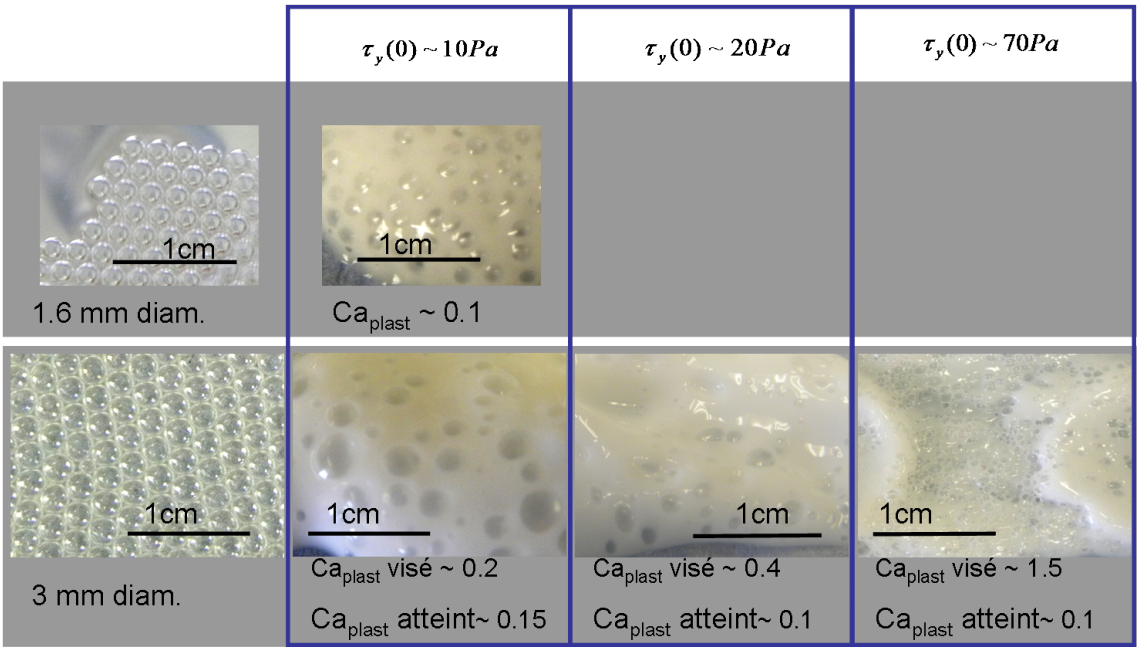


FIGURE 3.10 – Tentatives de préparation par mélange de suspensions de bulles à grand nombre capillaire plastique : augmentation du rayon des bulles et/ou de la contrainte seuil de l'émulsion. Dans les systèmes où l'on attend un grand nombre capillaire, les bulles sont fractionnées.

3 . Bulles déformables

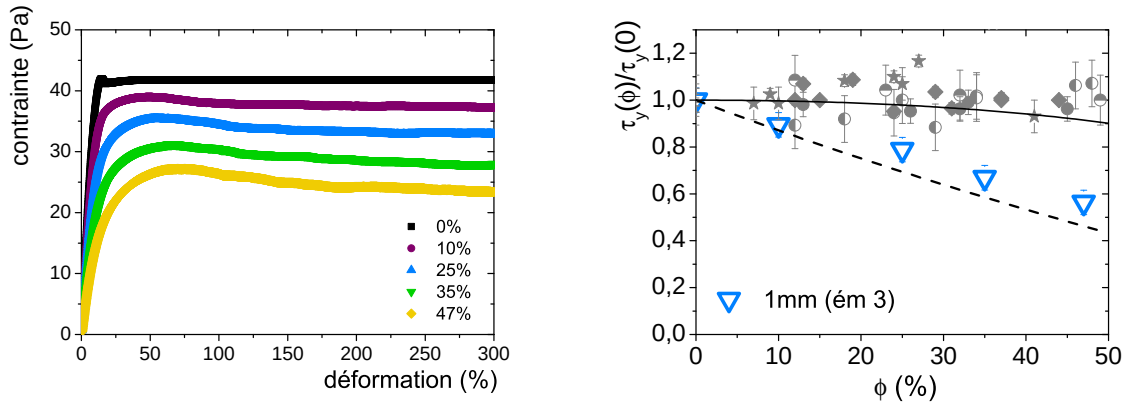
a) Rupture Pour mesurer la contrainte seuil de suspensions de bulles déformables dans un fluide à seuil, il nous faut formuler des systèmes dont le nombre capillaire Ca_{plast} soit plus élevé. Pour augmenter Ca_{plast}, nous avons d'abord essayé de formuler des suspensions avec soit une émulsion interstitielle de contrainte seuil plus élevée, soit des bulles plus grosses. Nous avons ainsi essayé de préparer des suspensions de bulles avec $R = 1.5\ mm$ dans des émulsions de même nature que l'émulsion 1, mais en diluant moins l'émulsion mère (de contrainte seuil 87 Pa) lors du mélange avec la mousse, de sorte que la fraction volumique en huile finale dans l'émulsion interstitielle soit plus importante. Ceci conduit naturellement à des émulsions interstitielles de plus forte contrainte seuil : nous avons préparé des émulsions interstitielles avec $\tau_y(0) = 19$ Pa, puis $\tau_y(0) = 72$ Pa. En dispersant des bulles de 1.5 mm de rayon dans ces émulsions, nous pouvons théoriquement atteindre des nombres capillaires plastiques valant respectivement 0.42 et 1.5.

Les suspensions obtenues par mélange de la mousse aqueuse avec $R = 1.5$ mm et de l'émulsion mère avec différentes dilutions sont photographiées figure 3.10. On observe sur

ces images qu'il n'est pas possible de préparer par mélange d'une mousse et d'une émulsion des suspensions de bulles à grand nombre capillaire plastique. Si Ca_{plast} est trop élevé, les bulles sont fractionnées lors du mélange et l'on obtient une suspension de bulles plus petites que celles qui ont été initialement ajoutées. Cette suspension est généralement hétérogène, et le mélange est d'autant moins bien réalisé que le nombre capillaire Ca_{plast} visé est grand. Pour que le matériau final soit homogène, il faudrait sans doute mélanger beaucoup plus longtemps, de sorte qu'une taille de bulle d'équilibre soit atteinte partout dans la suspension. Cependant, la réduction du rayon des bulles s'accompagne d'une importante perte de gaz (de nombreuses bulles claquent près de la surface libre) et nous n'avons donc pas tenté de poursuivre le mélange très longtemps. Le rayon des bulles approximatif dans l'émulsion à la fin de notre mélange a été mesuré sur des photographies de nos systèmes. Le nombre capillaire Ca_{plast} que l'on peut en déduire pour les matériaux effectivement produits n'est qu'approximatif et varie entre 0.1 et 0.15.

Il semble que la méthode de préparation par mélange ne soit pas adaptée à l'étude du comportement des suspensions de bulles déformables dans un fluide à seuil : si les bulles sont déformables lors de la mesure de seuil, c'est que la contrainte interfaciale est comparable à la contrainte seuil de l'émulsion. Dans ce cas, les contraintes mises en jeu lors du mélange (qui sont légèrement supérieures à la contrainte seuil de l'émulsion si le mélange est réalisé lentement) fractionneront les bulles. Les conditions de rupture des bulles lors du mélange de la mousse et du fluide à seuil sont un sujet d'étude en soit, qui trouve par ailleurs des applications dans les processus industriels, mais que nous n'avons pas étudié en détail. Dans la suite, nous cherchons à formuler un système à grand nombre capillaire plastique sans que les bulles ne cassent lors de la préparation de la suspension.

b) Comportement élasto-plastique Pour pouvoir mesurer la contrainte seuil de suspensions de bulles déformables au seuil de plasticité, nous avons changé d'approche et utilisé le dispositif de milli-fluidique décrit au chapitre 2 qui permet d'injecter directement les bulles une par une dans l'émulsion. Nous avons fabriqué des suspensions de bulles avec $R = 1$ mm dans une émulsion de contrainte seuil 40 Pa (émulsion 3) : on attend donc $Ca_{plast} = 0.57$. L'émulsion aérée produite en continu à un débit de quelques millilitres par minute est directement injectée dans une cuve de rhéométrie. Une fois la cuve remplie, il faut prendre des précautions pour la mise en place de la géométrie supérieure : le moindre écoulement dans le matériau peut entraîner la rupture des bulles. Pour minimiser cet effet, nous utilisons un outil vane, que nous insérons très lentement (vitesse verticale : 0.3 mm/s). Le module élastique de ces suspensions a été présenté plus haut (série de données avec $Ca_{elast} = 9$). Les courbes contrainte-déformation obtenues lors de la mesure de la contrainte seuil des suspensions sont tracées figure 3.11a. La contrainte seuil



(a) (b)

FIGURE 3.11 – a) Courbes contrainte-déformation lors de la mise en écoulement à vitesse constante des suspensions de bulles d'1 mm de rayon dans l'émulsion 3. b) Contrainte seuil au plateau adimensionnée par celle de l'émulsion interstitielle, en fonction de ϕ. Les valeurs mesurées sur les autres systèmes sont rappelées pour comparaison. Courbe en trait plein : estimation micro-mécanique dans le cas de bulles non-déformables (équation 3.10) ; courbe pointillée : estimation micro-mécanique dans le cas des bulles sans tension de surface (équation 3.11).

adimensionnée des suspensions de bulles déformables est nettement inférieure à ce qui nous avons mesuré sur les autres systèmes. On observe que la contrainte seuil au plateau décroît nettement avec la fraction volumique en gaz. Nous commenterons l'allure de ces courbes au paragraphe suivant. Pour mieux voir l'ampleur de cette décroissance, la contrainte seuil des suspensions adimensionnée par celle de l'émulsion interstitielle est tracée en fonction de ϕ sur la figure 3.11b. Les mesures de contrainte seuil adimensionnée pour tous les systèmes précédents sont reportées sur ce graphe pour comparaison.

Nous avons vu qu'il était possible de calculer la dépendance en ϕ de la contrainte seuil adimensionnée dans le cas des suspensions de bulles indéformables. Cette approche de micro-mécanique qui suppose que les bulles ne stockent ni ne dissipent d'énergie reste valable dans le cas de bulles infiniment déformables ($Ca_{plast} \to \infty$). En effet, les bulles se déforment, mais le coût énergétique de cette déformation est nul. Par conséquent, nous pouvons estimer la contrainte seuil adimensionnée de suspensions isotropes de bulles infiniment déformables, en utilisant la formule 3.9. Il nous faut pour boucler le problème la réponse linéaire $g(\phi)$ (et donc par exemple la valeur de $\hat{G}(\phi)$) pour des suspensions de bulles infiniment déformables : nous prenons pour cela la limite $Ca_{elast} \to \infty$ de l'équation 3.5, dont nous avons déjà vu qu'elle décrit bien les résultats expérimentaux à grand

nombre capillaire. On prédit donc

$$\frac{\tau_y(\phi)}{\tau_y(0)} = \sqrt{(1-\phi)\frac{1-\phi}{1+(2/3)\phi}} \tag{3.11}$$

Cette fonction est à considérer avec précaution dans notre cas, puisque les bulles dans la suspension ne sont pas sphériques et que l'isotropie de la suspension est donc incertaine. Elle est tracée en trait pointillé sur la figure 3.11b. On voit que nos points expérimentaux à $Ca_{plast} = 0.57$ sont proches du cas limite des pores sans tension de surface lors de la mesure de la contrainte seuil. La plage de nombres capillaires plastiques caractérisant des états intermédiaires entre suspensions de bulles non-déformables et suspensions de bulles parfaitement déformables au seuil de plasticité est donc a priori faible. Il n'est pas possible de faire de prédictions théoriques plus précises pour ce système : puisque la contrainte capillaire est comparable à la contrainte seuil du fluide porteur, les bulles ne peuvent changer de forme dans l'émulsion qu'en présence d'un écoulement. En particulier, l'injection des bulles dans l'émulsion leur donne une forme oblongue irrégulière, et la contrainte capillaire n'est pas suffisante pour leur permettre de recouvrer une forme sphérique. Les calculs analytiques pour ce système seraient donc très compliqués.

II - Allure de la courbe contrainte-déformation lors de la mesure

Jusqu'à présent, nous ne nous sommes intéressés qu'à la valeur du plateau de contrainte, qui définit la contrainte seuil de la suspension. Avant d'atteindre ce plateau, au fur et à mesure que la contrainte augmente, la suspension passe d'abord par un régime d'élasticité linéaire (faibles déformations) que nous avons déjà étudié par une mesure oscillante, puis éventuellement d'élasticité non-linéaire et de fluage sous le seuil. Ces deux contributions sont responsables de "l'amollissement" de la courbe lorsque l'on quitte le régime des faibles déformations. Pour le fluide à seuil interstitiel, la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation est donnée par la valeur du module élastique mesuré en régime oscillant à 1 Hz. La déviation à ce régime linéaire est observée pour des déformations de l'ordre de quelques pour-cents. Nous avons observé, en particulier via des expériences d'inversion de cisaillement (décrites dans le chapitre suivant), que le fluage de l'émulsion interstitielle était légèrement dépendant de l'histoire du cisaillement de cette émulsion. Par conséquent, pour étudier la contribution des bulles à l'élasticité non linéaire et au fluage, il nous faut partir d'un état bien défini au sens de l'histoire de l'écoulement de la suspension. Pour cela, soigner la mise en place du matériau ne suffit pas : le raclage lors du remplissage de la géométrie du rhéomètre provoque de petites rotations non contrôlées de l'axe qui suffisent à provoquer un peu de fluage dans l'émulsion. Cette variabilité de mise en place se retrouve lors de la mesure de seuil dans la présence (en apparence non contrôlée) d'un petit pic de contrainte juste avant d'atteindre la contrainte seuil ("overshoot").

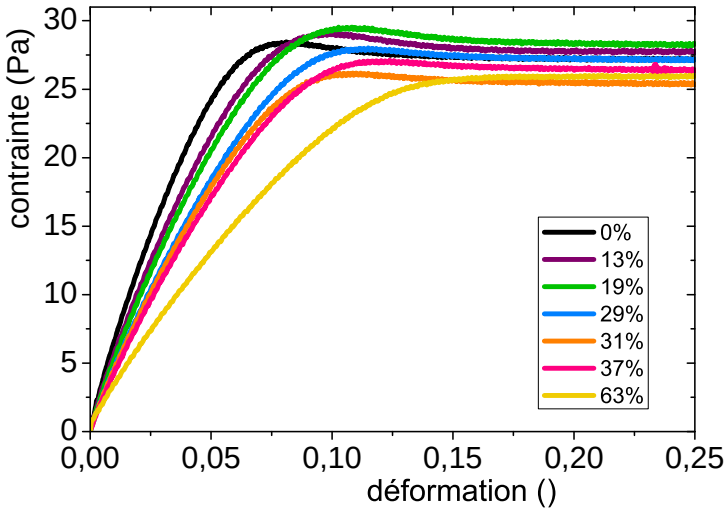
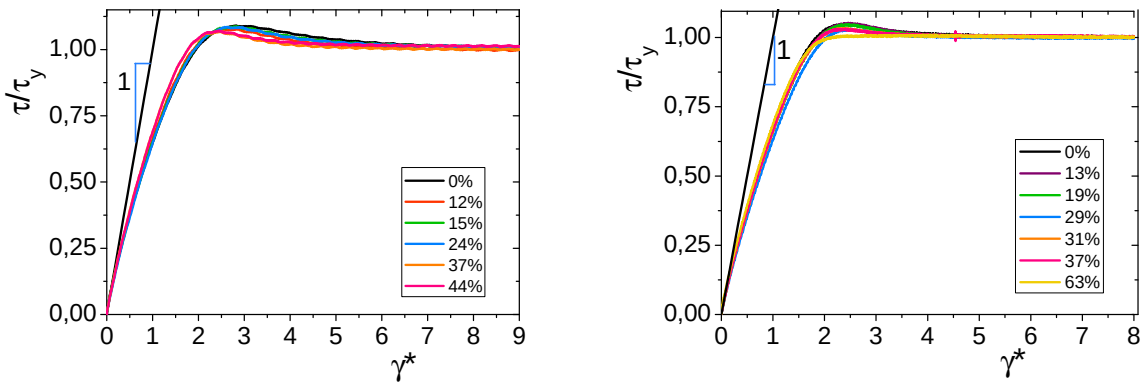


FIGURE 3.12 – Courbes contrainte-déformation lors de la mise en écoulement à taux de cisaillement constant des supensions de bulles dans l'émulsion 4b.

Pour nous affranchir de ce problème de contrôle de la mise en place et réaliser une mesure de contrainte seuil sur un matériau dont l'état est bien défini, nous n'exploiterons la courbe contrainte-déformation de la mesure de la contrainte seuil que pour deux séries de suspensions (bulles de rayon 50 μm dans l'émulsion 4a et bulles de 150 μm dans l'émulsion 4b), pour lesquelles deux mesures de contrainte seuil successives ont été effectuées. Les expériences d'inversion de cisaillement présentées dans le chapitre suivant montrent qu'après la première mesure, l'état du fluide interstitiel est tel qu'il présente très peu de fluage sous le seuil. Pour étudier l'élasticité non linéaire et le fluage des suspensions, nous partons donc d'un état bien défini en utilisant la courbe contrainte-déformation de la seconde mesure. Ces courbes pour les suspensions de bulles de 150 μm de rayon dans l'émulsion 4b sont tracées sur la figure 3.12.

L'allure générale des courbes n'est pas modifiée par l'ajout des bulles. En revanche, on remarque un net décalage des courbes vers les grandes déformations, avec une augmentation de la déformation critique pour atteindre la contrainte seuil, quand ϕ augmente. Cet effet n'est pas forcément une conséquence de l'augmentation du fluage de la suspension avec ϕ. En effet, nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que le module élastique $G'(\phi)$ de cette suspension décroît avec ϕ. Cela se traduit naturellement par une diminution de la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation au fur et à mesure que la fraction en gaz augmente. Pour soustraire cet effet parasite pour l'étude du fluage des suspensions, on introduit une déformation réduite

$$\gamma^* = \gamma \frac{G'(0)}{\tau_y} \tag{3.12}$$



(a) (b)

FIGURE 3.13 – Contrainte adimensionnée par la contrainte au plateau en fonction de la déformation réduite γ^* pour des suspensions de bulles de R =50 μm dans l'émulsion 4a (a)et R =150 μm dans l'émulsion 4b (b).

et l'on trace τ/τ_y en fonction de γ^* pour toutes les suspensions. Ce choix de coordonnées réduites $(\gamma^*, \tau/\tau_y)$ permet de re-dimensionner toutes les courbes en alignant leur démarrage élastique linéaire sur la première diagonale $y = x$. Il permet donc de s'affranchir du décalage progressif des courbes dû à la diminution de la pente à l'origine avec ϕ : la déformation linéaire élastique dans ce système de coordonnées est la même pour toutes les suspensions. Tout résidu de décalage en déformation réduite lorsque ϕ varie est donc dû à un changement dans l'élasticité non linéaire ou le fluage des suspensions en présence de bulles.

Le résultat de cette opération de re-dimensionnement est tracé pour nos deux séries de suspensions dans l'émulsion 4 sur la figure 3.13. Le démarrage de toutes les courbes et la contrainte seuil au plateau sont bien confondus, conformément aux adimensionnements que nous avons choisis. En revanche, un résultat bien plus surprenant apparaît : dans le système de coordonnées réduites, l'intégralité des courbes se fondent en une courbe maîtresse, celle de la réponse de l'émulsion interstitielle. Notons que ce résultat spectaculaire au vu de la dispersion du faisceau de courbes avant adimensionnement est vérifié pour les deux séries de suspensions que nous avons étudiées, et donc pour deux rayons de bulles différents. Les bulles non déformables ne semblent donc pas introduire de fluage supplémentaire ou de comportement dépendant de l'histoire de cisaillement dans la réponse de la suspension.

On peut noter de manière qualitative que ce résultat n'est sans doute plus vérifié lorsque les bulles sont déformables lors de la mesure de la contrainte seuil. En effet, si l'on re-

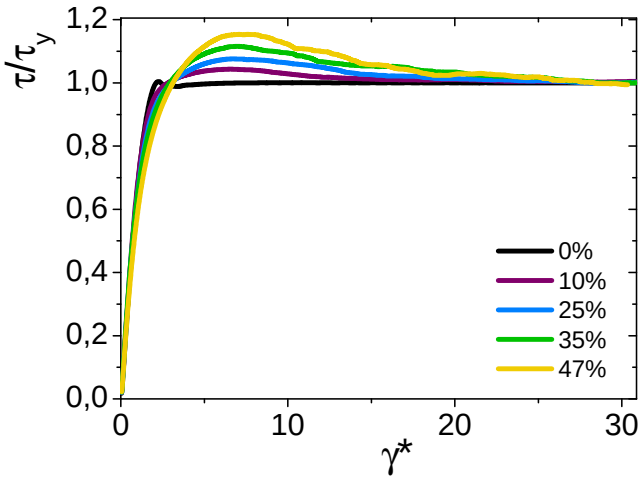


FIGURE 3.14 – Contrainte adimensionnée par la valeur au plateau en fonction de la déformation réduite γ^* pour les suspensions de bulles déformables (bulles de rayon 1 mm dans l'émulsion 3) lors de la mise en écoulement à vitesse constante.

trace dans les unités adimensionnées τ/τ_y en fonction de γ^* l'allure des courbes contrainte-déformation présentées figure 3.11a pour les suspensions de bulles déformables dans l'émulsion 3, on observe que les courbes ne se regroupent pas sur une courbe maîtresse (voir figure 3.14). Un léger amollissement de la courbe, qui augmente avec ϕ, apparaît en-dessous de la contrainte seuil. Cet amollissement est suivi d'un pic de sur-contrainte dont l'amplitude relative augmente avec ϕ. La déformation nécessaire pour atteindre le plateau de contrainte augmente donc elle aussi avec ϕ. La présence de ce pic supérieur à la contrainte seuil est peut-être une signature de la déformabilité des bulles : au moment où l'émulsion interstitielle commence à couler, les bulles s'allongent dans le matériau, ce qui augmente l'énergie totale stockée par la suspension. Une fois que la contrainte seuil de la suspension est atteinte, elle coule et la contrainte élastique stockée dans les interfaces des bulles relaxe partiellement.

D - Loi de comportement en écoulement : n, k

I - Résultats expérimentaux

Pour des contraintes supérieures à la contrainte seuil, le fluide à seuil interstitiel s'écoule avec une loi de comportement non-linéaire et qui est bien modélisée par une équation de Herschel-Bulkley $\tau(\dot{\gamma}) = \tau_y + k\dot{\gamma}^n$ (voir chapitre 2). Nous avons vu plus haut que pour la plupart de nos suspensions τ_y dépend peu de la fraction volumique en gaz. Pour mettre en évidence la contribution visqueuse à la contrainte lors de l'écoulement, nous traçons

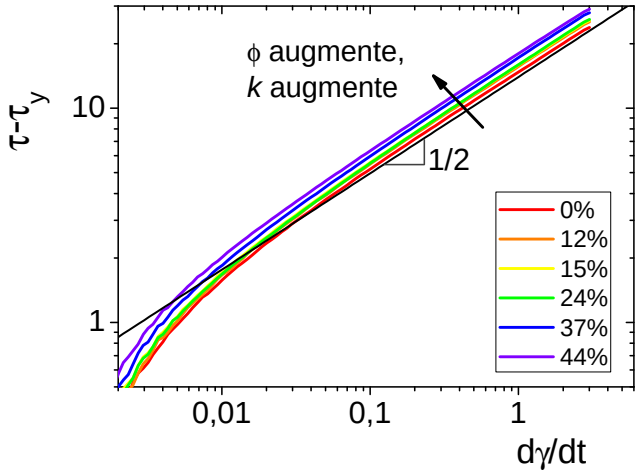


FIGURE 3.15 – Contrainte déjaugée de la contrainte seuil en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de bulles de 50 μm de rayon dans l'émulsion 4a. La pente 1/2 est donnée à titre indicatif, la valeur exacte de la pente obtenue par ajustement des courbes est $n = 0.45$.

donc $\tau(\dot{\gamma}) - \tau_y$ en fonction de $\dot{\gamma}$ pour les suspensions de bulles de rayon $R = 50$ μm dans l'émulsion 4a. Ce faisceau de courbes est tracé en échelle log-log sur la figure 3.15, et montre d'une part que la contribution visqueuse domine sur celle du seuil pour $\dot{\gamma} > 0.1$ s^{-1} dans ce système, et d'autre part que dans la région où la viscosité domine toutes les courbes sont parallèles : pour une série de suspensions de bulles dans une même émulsion, l'indice n ne dépend donc pas de ϕ. Il est alors possible d'ajuster toutes les courbes d'écoulement avec un même indice n et d'extraire de ces ajustements des valeurs de k que l'on peut comparer (la consistance a bien la même dimension pour toutes les courbes d'écoulement). On peut ainsi calculer une consistance adimensionnée par celle de l'émulsion interstitielle $k(\phi)/k(0)$. Le résultat de cette opération est tracé sur la figure 3.16 pour deux séries de suspensions de bulles dans deux émulsions différentes, mais toujours avec R suffisamment petit pour que l'étude puisse se faire entre deux plans parallèles. On observe dans les deux cas que la consistance augmente avec ϕ, mais que les deux séries de points ne sont pas superposées : l'augmentation de la consistance est plus rapide pour les suspensions dans l'émulsion 2a.

II - Analyse

Pour savoir si les bulles sont déformables pendant l'écoulement du matériau, on propose de calculer un nombre capillaire en écoulement Ca_{ecoult} qui compare la contrainte totale appliquée au système à la contrainte capillaire. En toute rigueur, ce nombre capillaire dé-

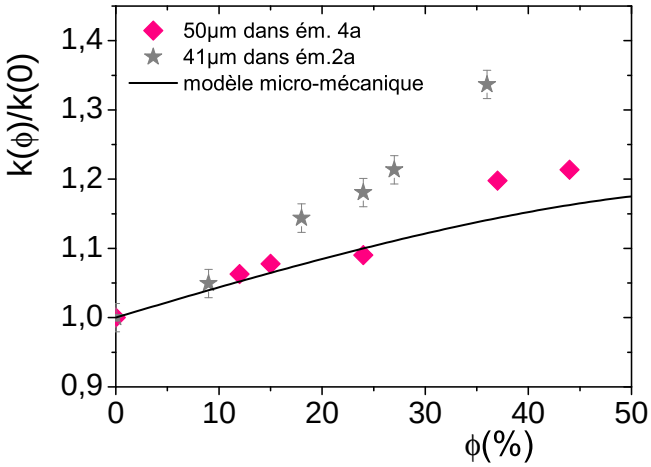


FIGURE 3.16 – Consistance adimensionnée en fonction de ϕ pour deux séries de suspensions de petites bulles dans deux émulsions différentes. La courbe en trait plein est la fonction 3.14, avec $n = 0.45$.

pend donc de $\dot{\gamma}$ et varie le long d'une courbe d'écoulement. Cependant, comme on peut le voir sur la courbe d'écoulement d'une émulsion (voir par exemple la figure 2.5), dans notre protocole la contrainte totale appliquée vaut au maximum 2 à 2.5 fois la contrainte seuil. Le nombre capillaire en écoulement ainsi défini peut se calculer à partir de Ca_{plast} et l'on a pour les deux systèmes que nous considérons dans cette partie $Ca_{ecoult} \sim 0.04$. Ce nombre capillaire est très petit, ce qui peut laisser penser que les bulles sont non-déformables dans le fluide à seuil environnant lors de la mesure de la loi de comportement en écoulement. Notons que si la consistance adimensionnée de nos suspensions ne dépend que de ϕ et Ca_{ecoult}, on s'attend à une même évolution de $k(\phi)/k(0)$ pour nos deux systèmes, ce qui ne semble pas être le cas. Dans le paragraphe suivant, nous exploitons le caractère rigide des bulles dans l'écoulement pour estimer $k(\phi)/k(0)$, et nous discuterons ensuite la différence de comportement observée entre les deux systèmes.

III - Approche micro-mécanique

Comme nous l'avons fait précédemment pour la contrainte seuil, la rigidité des bulles dans l'écoulement nous permet d'appliquer des résultats de micro-mécanique établis pour des suspensions de particules rigides dans un fluide à seuil [15]. Si les particules ne stockent ni ne dissipent d'énergie, la contrainte seuil adimensionnée est reliée à la consistance adi-

mensionnée par la formule :

$$\frac{k(\phi)}{k(0)} = \frac{(\tau_y(\phi)/\tau_y(0))^{n+1}}{(1-\phi)^n} \tag{3.13}$$

Dans notre cas, on peut ainsi prédire l'évolution de $k(\phi)$ en ayant mesuré au préalable la contrainte seuil des suspensions. Pour les suspensions de bulles non-déformables, la meilleure équation décrivant l'évolution de la contrainte seuil adimensionnée avec ϕ est donnée par l'équation 3.10. On a donc

$$\frac{k(\phi)}{k(0)} = \left(\frac{5+3\phi}{5-2\phi}\right)^{\frac{n+1}{2}} (1-\phi)^{\frac{1-n}{2}} \tag{3.14}$$

Cette fonction est tracée en trait plein sur la figure 3.16 avec $n = 0.45$, qui est commun aux deux émulsions présentées. L'accord avec les données expérimentales est qualitativement bon pour les faibles fractions volumiques en gaz. On note que dans le cas de l'émulsion 2a, la consistance augmente plus vite que pour l'autre série de suspensions, et plus vite que ne le prédit l'estimation micro-mécanique. Cette croissance est peut-être une manifestation d'un effet de confinement des gouttes de l'émulsion entre les bulles d'air. En effet, l'émulsion 2 possède des gouttes un peu plus grosses que les autres émulsions (autour de 5μm de rayon, comme noté dans le tableau récapitulatif du chapitre 2). On note déjà sur le graphe récapitulatif de la contrainte seuil au plateau adimensionnée en fonction de ϕ (figure 3.9) que les suspensions de bulles dans cette même émulsion voient leur contrainte seuil augmenter légèrement mais de manière monotone dès 25% de gaz environ. Cet effet serait cohérent avec le confinement de gouttes entre les bulles de gaz, comme nous le verrons au chapitre 6.

4

Suspensions dans un fluide à seuil : microstructure et comportement transitoire

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la réponse rhéologique des suspensions de bulles dans un fluide à seuil. Nous avons laissé de côté l'organisation spatiale des bulles dans ces suspensions, dont nous avons fait l'hypothèse qu'elle était homogène et isotrope. Cette hypothèse est en particulier nécessaire dans l'approche de cohérence énergétique à laquelle nous avons fait appel pour décrire la réponse plastique et en écoulement des suspensions de bulles rigides ou librement déformables. En raison du caractère aléatoire de l'écoulement subi par la suspension lors de sa mise en place dans le rhéomètre, il est raisonnable de supposer que la suspension est isotrope au début de la mesure et le reste au moins tant qu'elle ne subit pas d'écoulement significatif (c'est-à-dire jusqu'à la mesure de la contrainte seuil dans notre protocole).

Lors de cette mesure, toute la suspension est mise en mouvement et des ré-arrangements de l'organisation spatiale des bulles se produisent. Ces ré-arrangements peuvent conduire à une modification de la distribution statistique des voisins considérés autour d'une bulle. Cette répartition statistique des voisins centrée sur une bulle est ce que nous appelons dans ce chapitre la microstructure de la suspension [1]. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la signature rhéologique de l'établissement de cette microstructure. Nous comparerons deux types de suspensions que nous avons étudiées expérimentalement : suspensions de billes dans un fluide à seuil ou de bulles dans ce même fluide à seuil.

1. À ne pas confondre avec la microstructure du fluide interstitiel, dont nous avons parlé lors de la description des émulsions chapitre 2, de la définition des suspensions au début du chapitre 3 et dont nous reparlerons au chapitre 6. Cette microstructure du fluide interstitiel intervient principalement par la taille des gouttes d'huile.

Sommaire

A - Principe de l'expérience **99**
I - Courbe contrainte-déformation 99
II - Oscillations superposées 102
III - Préparation des suspensions 103
B - Déformation critique lors de l'inversion de cisaillement **104**
I - Suspensions de billes 104
II - Suspensions de bulles 106
III - Comparaison billes/bulles 107
C - Module élastique lors de l'inversion de cisaillement **108**

La signature rhéologique des effets de microstructure des suspensions a d'abord été observée dans la littérature sur les suspensions de particules dans un liquide newtonien. Des expériences d'inversion du sens de cisaillement sur ces suspensions ont montré depuis les années 80 [29] que la viscosité de la suspension passe par un minimum transitoire lors d'un renversement du sens de l'écoulement. Ce régime transitoire s'interprète comme la signature à l'échelle macroscopique du passage d'une microstructure stationnaire imposée par l'écoulement dans un sens à une nouvelle microstructure stationnaire imposée par l'écoulement dans le sens contraire. Ces deux microstructures à l'état stationnaire sont symétriques l'une de l'autre par rapport à l'axe du gradient de vitesse. Entre ces deux états, la suspension passe par un régime transitoire pendant lequel la microstructure stationnaire avant renversement est détruite, puis remplacée par l'établissement progressif de la microstructure stationnaire correspondant à l'écoulement dans l'autre sens. Cette microstructure créée par l'écoulement fixe la distribution des taux de cisaillement locaux dans le fluide interstitiel de la suspension [2], ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par une dépendance de la viscosité de la suspension avec la microstructure [70].

L'hypothèse d'un changement de microstructure lors de l'inversion de cisaillement a été confirmée par des observations directes de la suspension [64]. Ces expériences ont fait l'objet de travaux plus récents [9, 10, 11] qui donnent des valeurs précises pour l'évolution de la viscosité lors du renversement, ainsi que des images de la distribution locale des particules. Une courbe de viscosité adimensionnée par celle du fluide porteur ainsi que des images de la microstructure de la suspension issues de ces travaux sont présentées sur la figure 4.1.

2. Nous avons déjà abordé ces effets de concentration du cisaillement dans le fluide entre les particules lorsque nous avons présenté les suspensions de particules dans un liquide newtonien au chapitre 1.

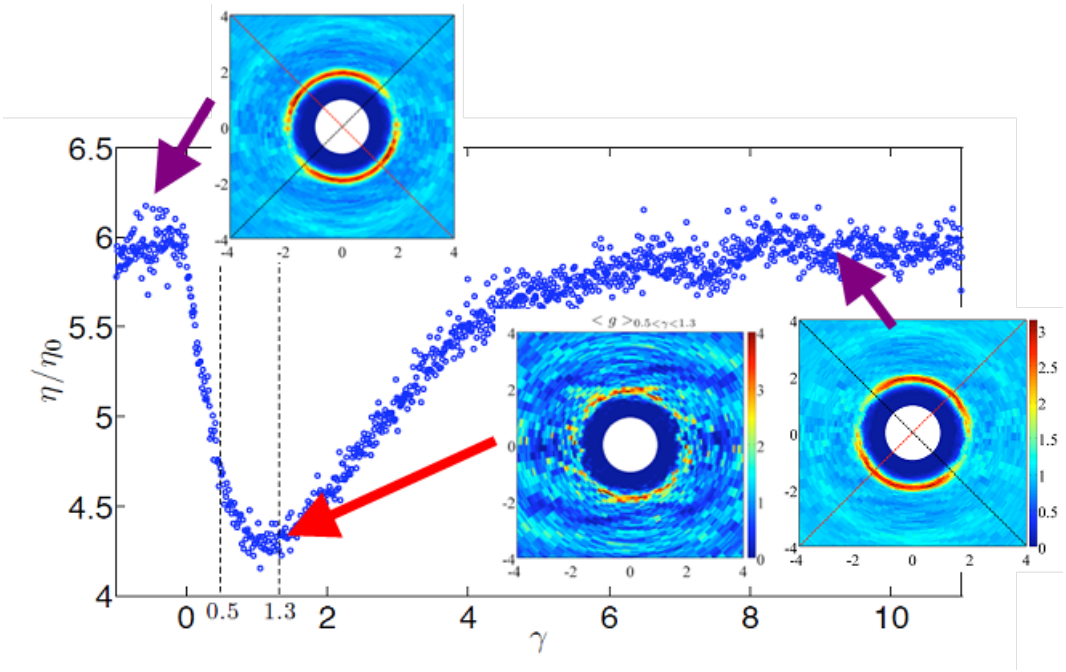


FIGURE 4.1 – Viscosité transitoire et images de la microstructure lors d'un renversement de cisaillement sur une suspension à $\Phi = 35\%$ de particules de PMMA dans une huile newtonienne. La déformation est prise à 0 au moment où le cisaillement est inversé. La viscosité est adimensionnée par celle du fluide porteur. Les images sont des fonctions de distribution de paire (dans le plan (vitesse, gradient de vitesse)) centrées sur une particule, sur le plateau de viscosité correspondant à l'écoulement développé dans un sens, puis au minimum de viscosité et enfin sur le platau de viscosité correspondant à l'écoulement développé dans l'autre sens. *(d'après Blanc [10])*

On observe bien un minimum de viscosité lors de l'inversion du cisaillement. La viscosité plateau en régime stationnaire, elle, est la même quel que soit le sens de rotation imposé. Du point de vue de la microstructure, la fonction de distribution de paires a la même allure pour les deux plateaux de viscosité, mais elle est symétrisée par rapport à l'axe du gradient de vitesse lorsque le cisaillement est inversé. En écoulement, cette fonction de distribution de paires possède une propriété surprenante : elle n'est pas symétrique par rapport à l'axe du gradient de vitesse (axe vertical sur les images de microstructure présentées ci-dessus). Elle présente en effet une zone de déplétion inclinée par rapport à la direction de la vitesse. Cette asymétrie amont/aval est la signature d'une brisure de la réversibilité de l'écoulement (pourtant à bas nombre de Reynolds) et ne peut pas exister en présence d'interactions purement hydrodynamiques entre les particules. Elle suggère donc la présence d'interactions non-hydrodynamiques dans la suspension. On note qu'au minimum de viscosité, la symétrie amont/aval de la fonction de distribution de paires est restaurée, ce qui montre que cette répartition des particules conduit à une moindre dissipation dans la suspension.

Pour étudier la possible structuration sous écoulement de nos suspensions de bulles dans un fluide à seuil, nous avons effectué des expériences d'inversion de cisaillement sur nos suspensions. Notre système diffère du cas des suspensions de particules dans un fluide newtonien par deux aspects : la nature du fluide porteur et la nature des objets en suspension. Pour valider une technique expérimentale qui nous permette d'observer la signature rhéologique d'éventuels effets de microstructure pour une suspension dans un fluide à seuil, nous avons commencé par étudier des suspensions de particules dans un fluide à seuil. Nous avons ensuite appliqué la même procédure à des suspensions de bulles dans le même fluide à seuil. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons le principe de l'expérience que nous avons réalisée pour étudier la réponse transitoire des suspensions dans un fluide à seuil, puis nous comparons les résultats obtenus lors de deux expériences sur les suspensions de particules et les suspensions de bulles.

A - Principe de l'expérience

I - Courbe contrainte-déformation

Pour réaliser cette inversion de cisaillement, il faut d'abord faire couler le matériau dans une direction (que nous appellerons sens (+) dans cette partie), puis inverser la rotation de l'outil pour le faire s'écouler dans le sens contraire (sens (-)). Cet écoulement peut être réalisé en imposant une contrainte ou un taux de cisaillement à la suspension. Pour les suspensions dans un fluide newtonien, Blanc note que le choix de la contrainte appliquée influe sur la valeur de la viscosité de plateau mesurée en écoulement, mais pas sur la réponse transitoire [10]. Pour une suspension dans un fluide à seuil, la contrainte appliquée doit nécessairement être supérieure ou égale à la contrainte seuil, de sorte qu'un nombre important de réarrangements puisse se produire, permettant ainsi l'établissement de la microstructure. Nous faisons le choix de nous placer à la contrainte seuil, et nous étudierons donc l'effet de la microstructure dans les conditions minimales de son apparition [3].

La structuration initiale de la suspension est réalisée en imposant un taux de cisaillement faible et constant (égal à 0.02 s^{-1} pour toutes les suspensions). Nous avons vu dans les chapitres précédents que cette opération permet, après un régime élastique et plastique transitoire auquel nous ne nous intéressons pas ici, de faire couler la suspension à sa contrainte seuil. Après une déformation suffisante ($\gamma = 2$), la réponse macroscopique de la suspension n'évolue plus et on considère que le matériau se trouve dans un état stationnaire

3. Stéphanie Deboeuf a réalisé une étude plus complète du comportement transitoire de suspensions de particules dans un fluide à seuil soumises à une inversion de cisaillement, en couplant réponse rhéologique et images de la microstructure par tomographie aux rayons X. Au cours de cette étude, elle a entre autres quantifié la dépendance de la microstructure avec le taux de cisaillement appliqué.

associé à une microstructure totalement orientée par l'écoulement.

Pour renverser l'écoulement, il faudrait ensuite appliquer instantanément le même taux de cisaillement dans l'autre sens. Cela n'était pas possible avec la version du logiciel de contrôle du rhéomètre Kinexus au moment où nous avons réalisé ces expériences (cette fonctionnalité a depuis été développée et ajoutée). Pour réaliser l'inversion de cisaillement, il était nécessaire de travailler à contrainte imposée. L'inversion a donc été réalisée en imposant des paliers de contrainte successifs, depuis la contrainte permanente nécessaire pour l'écoulement à 0.02 s^{-1} dans le sens (+), que nous appellerons τ_c, à $-\tau_c$, en diminuant la contrainte appliquée de $\tau_c/20$ à chaque palier. La durée de chaque palier est fixée à 10s. Le dernier palier de contrainte à $-\tau_c$ est imposé pendant une durée plus longue, la déformation "négative" cumulée valant environ -3 à la fin de ce palier. Cette déformation est suffisante pour atteindre un nouvel état stationnaire (pour lequel le taux de cisaillement mesuré est $0.03s^{-1}$ en valeur absolue, ce qui est comparable à la valeur choisie pour structurer le matériau dans l'autre sens). On considère donc qu'il est associé à une microstructure totalement orientée dans le sens (-).

Entre ces deux états stationnaires, la destruction puis le rétablissement d'une microstructure imposée par l'écoulement se font par réarrangements plastiques dans la suspension. Ces réarrangements se produisent au début du palier de contrainte à $-\tau_c$, bien sûr, puisque le matériau coule, mais également sur les paliers de contrainte entre 0 et $-\tau_c$. En effet, la déformation accumulée lors de ces paliers combine déformation élastique et fluage de la suspension. Ce fluage est constitué d'événements plastiques localisés qui permettent l'établissement d'une microstructure. Nous nous intéresserons donc au fluage cumulé des suspensions avant d'atteindre le dernier palier de contrainte. Pour quantifier la dépendance de ce fluage avec l'ampleur de la structuration en cours dans la suspension, nous appliquons après l'écoulement à $-\tau_c$ une seconde série de paliers de contrainte entre 0 et $-\tau_c$. Ceci nous permettra de comparer le fluage dans deux cas extrêmes : établissement de la microstructure à partir d'un matériau totalement structuré dans le sens contraire à l'écoulement précédent, puis à partir d'un matériau totalement structuré dans le même sens que l'écoulement précédent.

La réponse de l'émulsion 4a, utilisée comme fluide à seuil porteur pour toutes les suspensions étudiées, à ce protocole est représentée sur la figure 4.2.

La contrainte décroît de τ_c à $-\tau_c$ en passant par 0. La seconde mesure dans le sens (-) a été superposée à la première à des fins de comparaison. Pour des raisons de clarté, on ne s'intéressera plus au premier précisaillement dans la suite. On prendra donc l'origine des déformations au moment où le cisaillement est inversé, c'est-à-dire au passage par la contrainte nulle (choix d'origine des déformations qui a été fait sur la figure 4.2), en

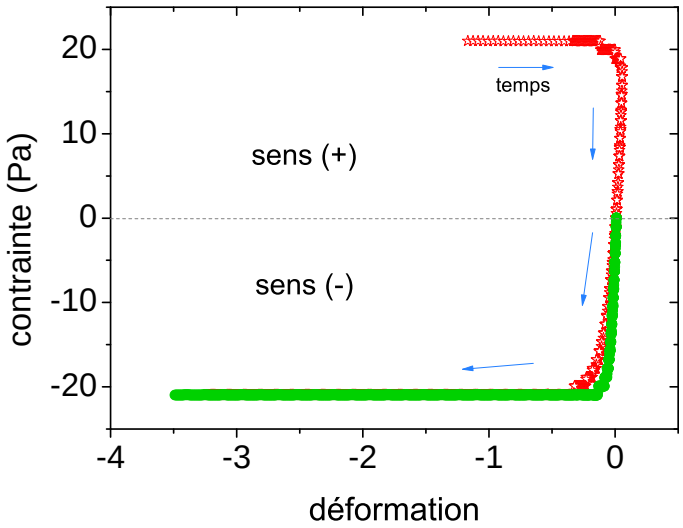


FIGURE 4.2 – Courbe contrainte-déformation pour l'émulsion 4a, utilisée comme fluide à seuil porteur pour l'étude de la microstructure des suspensions, lors de l'inversion de cisaillement (étoiles rouges). Les flèches matérialisent le déroulement temporel de la mesure : le matériau est précisaillé dans le sens (+) puis la contrainte décroît par paliers jusqu'à ce que le matériau coule dans le sens (-). On réalise ensuite une seconde mise en écoulement dans le sens (-) (ronds verts). Pour le tracé, l'origine de la déformation a été prise identique à celle de la mesure précédente. On note que le fluage est un peu plus important lorsque le sens de cisaillement est inversé : l'émulsion est légèrement sensible au précisaillement.

considérant que l'on travaille avec un matériau orienté. Pour toute la suite, la déformation et la contrainte seront représentées en valeur absolue à partir de ce moment (contrairement à la convention adoptée pour la figure 4.2).

II - Oscillations superposées

La mesure précédente donne accès au fluage de la suspension lors du renversement de cisaillement, c'est-à-dire à l'ampleur de la déformation nécessaire à la mise en place de la microstructure imposée par l'écoulement. Elle ne dit rien en revanche de la cinétique de la destruction puis du rétablissement de la microstructure. Pour sonder plus précisément son évolution, on superpose à chaque palier de contrainte une très faible contrainte oscillante, comme expliqué dans le chapitre 2. Par le biais de cette oscillation, nous souhaitons sonder l'élasticité du système dans un état statique imposé par le palier de contrainte permanente et obtenir ainsi une information sur la microstructure instantanée de la suspension. Nous avons décrit dans le chapitre 2 le principe de cette oscillation comme "photographie" instantanée de l'état du système en écoulement. Nous avons vu à cette occasion que la mise en œuvre de cette technique impose des restrictions sur le choix de la fréquence et de l'amplitude des oscillations, en fonction du taux de cisaillement de l'écoulement permanent. Nous travaillons ici avec l'émulsion 4a à $\dot{\gamma}_{perm} = 0.02\text{s}^{-1}$. Ces conditions expérimentales sont celles qui ont été utilisées pour réaliser le balayage en fréquences superposé à un écoulement permanent présenté sur la figure 2.19 du chapitre 2. Nous avions vu que la mesure du module élastique de l'émulsion en régime statique et durant la superposition avec un écoulement était comparable à partir d'environ 8 Hz. Nous choisissons de travailler à 10 Hz, ce qui nous permet de satisfaire la condition d'absence d'écoulement macroscopique lors d'une oscillation, tout en restant dans une gamme de fréquence où la correction de l'inertie de la géométrie est suffisamment précise pour ne pas fausser les valeurs de module élastique mesurées.

Le module élastique de l'émulsion 4a soumise à ces oscillations lors de l'inversion de cisaillement est présenté sur la figure 4.3. L'origine de la déformation est prise au point où la contrainte s'inverse, comme sur la figure 4.2. La déformation est comptée positivement lorsque l'écoulement s'établit. Le module élastique de l'émulsion est sensible au renversement de cisaillement : il est un peu plus élevé lorsque l'émulsion passe par le point d'arrêt (contrainte permanente nulle) puis décroît de façon monotone vers sa valeur plateau en écoulement. Ceci est cohérent avec les balayages en fréquence réalisés sur l'émulsion statique ou en écoulement (voir figure 2.19 du chapitre 2) : le module élastique en écoulement est légèrement plus faible que celui qui est mesuré sur un matériau statique.

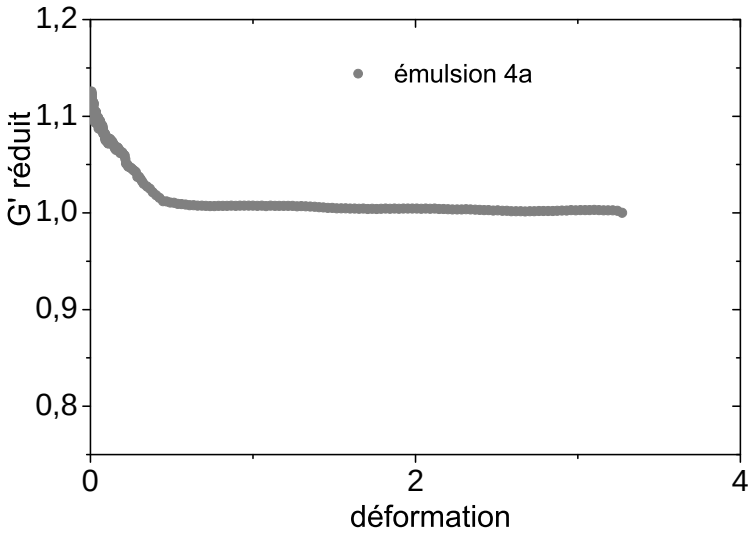


FIGURE 4.3 – Module élastique de l'émulsion 4a lors du renversement de cisaillement, adimensionné par sa valeur plateau en écoulement.

III - Préparation des suspensions

Nous avons appliqué ce protocole pour étudier la structuration sous cisaillement de suspensions de billes dans l'émulsion 4a, ainsi que des suspensions de bulles dans cette même émulsion. L'intégralité des mesures a été réalisée avec la géométrie à plans striés décrite dans le chapitre 2. Les suspensions de bulles sont préparées comme précédemment, suivant la méthode de mélange décrite au chapitre 2. Le rayon des bulles est (50 ± 10) μm. Ce paragraphe présente rapidement la méthodologie utilisée pour préparer les suspensions de billes.

Les billes utilisées sont des billes de polystyrène monodisperses de 80 μm de diamètre (Dynoseeds), taille choisie pour être comparable à celle des bulles. Elles sont préalablement lavées dans plusieurs bains d'eau distillée avec des ultra-sons pour retirer les résidus de tensio-actifs que l'on peut trouver sur ces billes neuves, et qui affectent les propriétés rhéologiques des suspensions (voir par exemple l'effet de lavages successifs sur la contrainte seuil de suspensions de billes de polystyrène dans du gel carbopol formulées lors de la thèse de Fabien Mahaut [54]). Une fois séchées à l'étuve, les billes sont mélangées avec une spatule à l'émulsion pour obtenir les suspensions. Ce mélange provoque l'incorporation de nombreuses bulles dans la suspension. Pour les retirer, on centrifuge les suspensions. Cette centrifugation nécessite de bien choisir l'accélération appliquée : on souhaite en effet faire remonter les bulles sans faire sédimenter les billes. En pratique, ceci est possible car la densité de l'émulsion (1.01) est très proche de celle des billes (1.05). L'accélération choisie pour cette centrifugation est $3500g$. Il n'y a pas de front de crémage ou sédimentation visible dans les tubes de centrifugation après application de cette accélération pendant

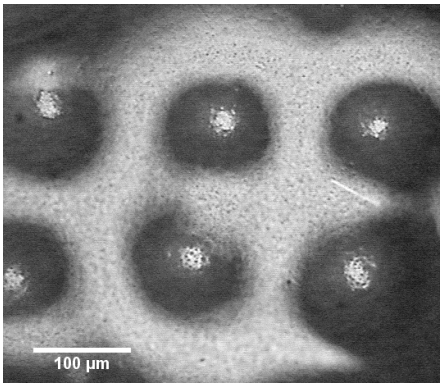


FIGURE 4.4 – Image d'une suspension de particules de polystyrène de diamètre 140 μm dans l'émulsion 4a.

1 minute. On peut vérifier grâce à un critère de stabilité établi par Beris et al. [5] pour une particule sphérique dans un fluide à seuil que les particules sont stables lors de la centrifugation : une particule sphérique de rayon R_p et de différence de densité $\Delta\rho$ avec le fluide à seuil (de contrainte seuil τ_y) est stable sous une accélération g si

$$\frac{\tau_y}{\Delta\rho g R_p} \geq 0.143 \tag{4.1}$$

On calcule une contrainte seuil critique de 8 Pa, au-delà de laquelle nos particules sont stables lors de la centrifugation appliquée. La contrainte seuil de notre émulsion valant 20 Pa, ce critère est satisfait. On en profite pour vérifier l'efficacité de la centrifugation pour éliminer les bulles indésirables : nous avons donné dans le chapitre 2 partie A un critère de stabilité pour une bulle dans un fluide à seuil [25]. Étant données la contrainte seuil de l'émulsion et l'accélération appliquée, on trouve que ce protocole permet de faire remonter toutes les bulles de rayon supérieur au micron. Ceci est largement suffisant pour retirer les bulles créées par le mélange. Une image en microscopie optique d'une suspension de particules dans l'émulsion est présentée sur la figure 4.4.

Dans la suite, nous étudions d'abord le fluage lors de l'inversion de cisaillement pour les suspensions de billes et celles de bulles, puis nous illustrerons sur un exemple les résultats qualitatifs observés pour le module élastique en écoulement.

B - Déformation critique lors de l'inversion de cisaillement

I - Suspensions de billes

L'allure de la courbe contrainte-déformation lors de l'inversion de cisaillement pour les six suspensions de billes que nous avons étudiées (fraction volumique de solide Φ entre 0

et 50%) est présentée sur la figure 4.5.

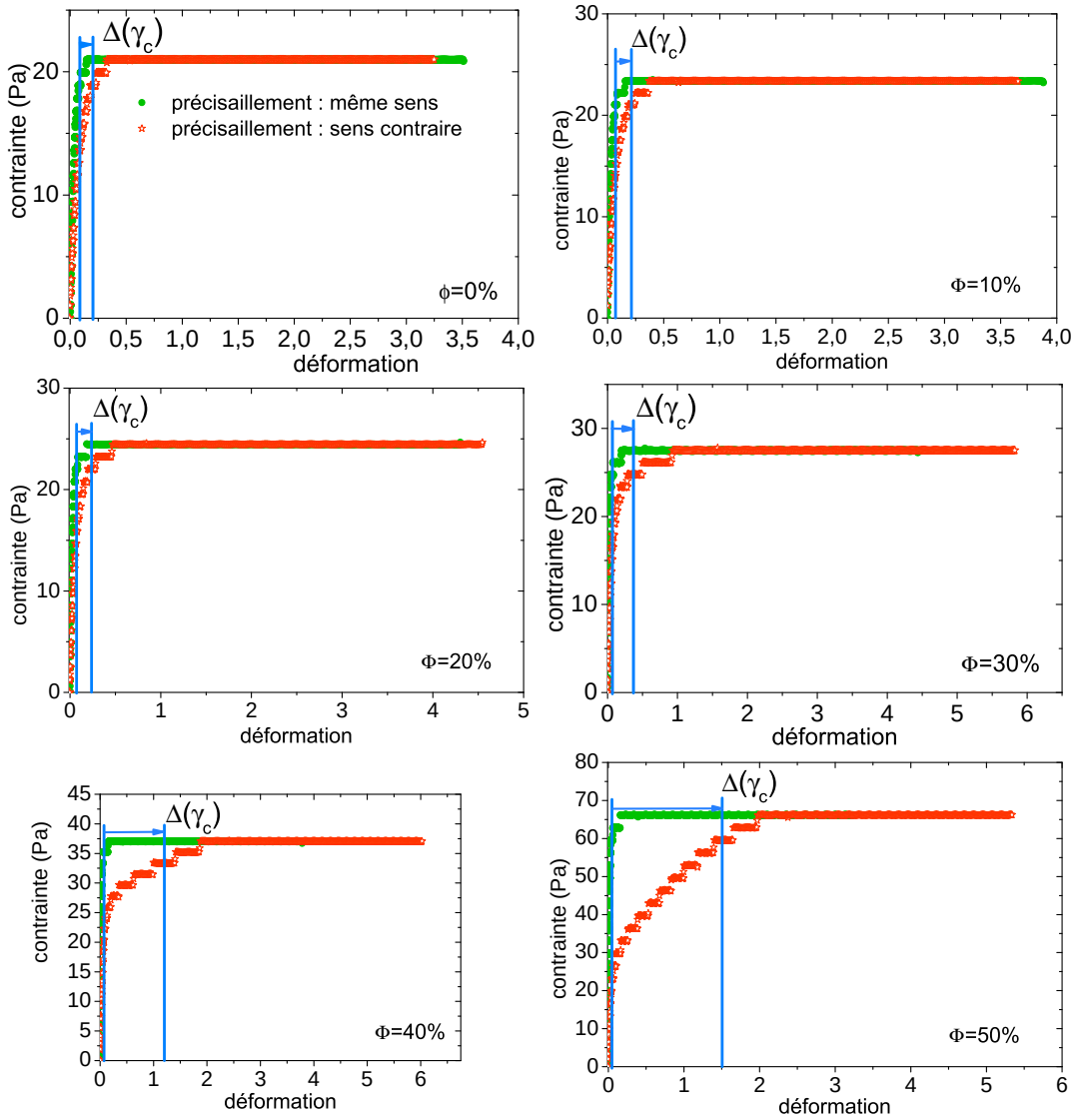


FIGURE 4.5 – Courbes contrainte-déformation lors de l'inversion de cisaillement, et lors de la mesure sur matériau structuré dans le sens de la mise en écoulement, pour l'émulsion et les suspensions de billes. $\Delta(\gamma_c)$ est la différence de fluage observé de la suspension entre ces deux situations.

Cette série de données expérimentales appelle deux remarques : d'une part, on observe pour toutes les suspensions que la déformation cumulée avant d'atteindre le plateau à τ_c est toujours plus importante dans le cas d'un pré-cisaillement contraire à l'écoulement que dans le cas d'un pré-cisaillement dans le sens de l'écoulement. Le matériau flue d'autant plus sous sa contrainte seuil que l'ampleur des ré-arrangements nécessaires à l'établissement de la microstructure est grande. D'autre part, cette déformation semble peu dépendre de la

fraction volumique en solide Φ dans le cas d'un pré-cisaillement dans le sens de l'écoulement, mais augmente beaucoup avec Φ si le pré-cisaillement a lieu dans le sens contraire. Pour quantifier la dépendance du fluage sous la contrainte seuil avec Φ, on définit $\Delta(\gamma_c)$ comme la différence entre la déformation accumulée lorsque la contrainte vaut $0.9\tau_c$ dans les deux cas de pré-cisaillement. $\Delta(\gamma_c)$ est matérialisé pour toutes les suspensions sur la figure 4.5. Il augmente de manière bien visible avec Φ.

II - Suspensions de bulles

Le résultat de cette même expérience d'inversion de cisaillement pour les suspensions de bulles est présenté sur la figure 4.6.

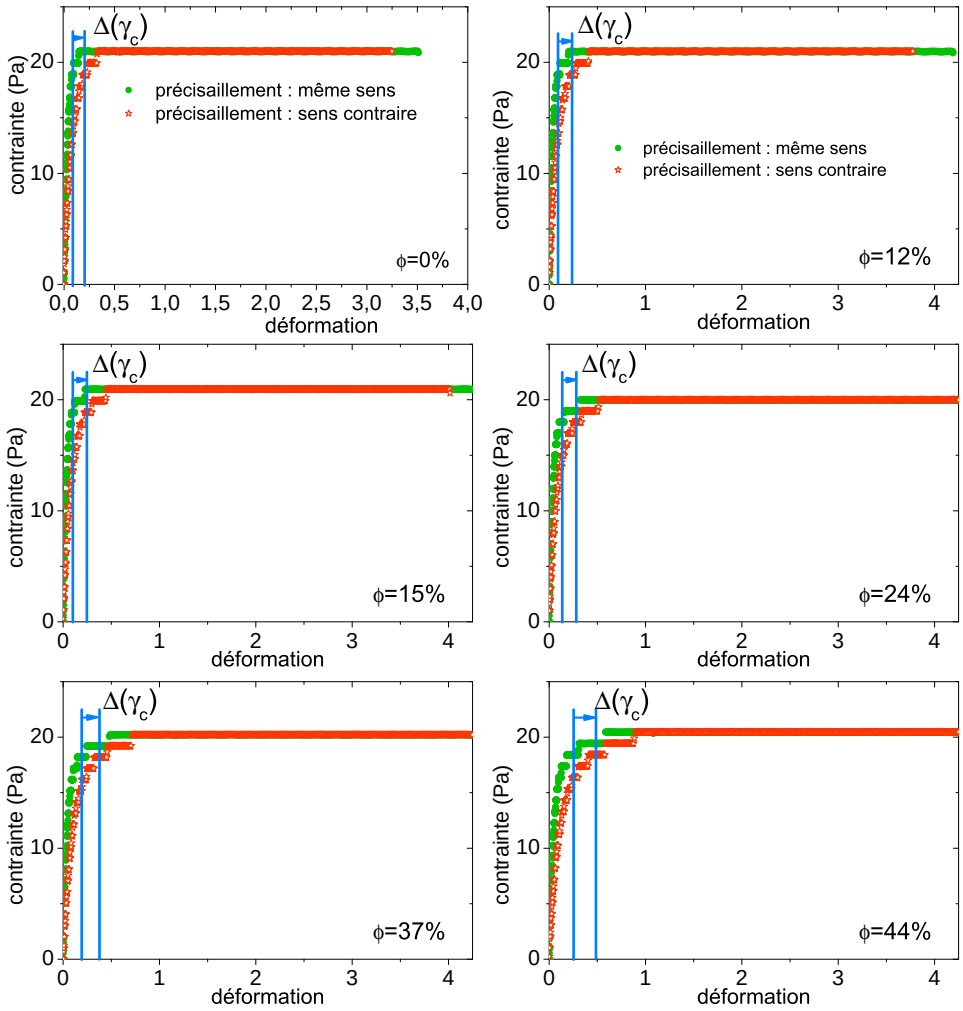


FIGURE 4.6 – Courbes contrainte-déformation lors de l'inversion de cisaillement, et lors de la mesure sur matériau structuré dans le sens de la mise en écoulement, pour l'émulsion et les suspensions de bulles. La différence de fluage $\Delta(\gamma_c)$ définie comme précédemment n'augmente que très peu avec ϕ.

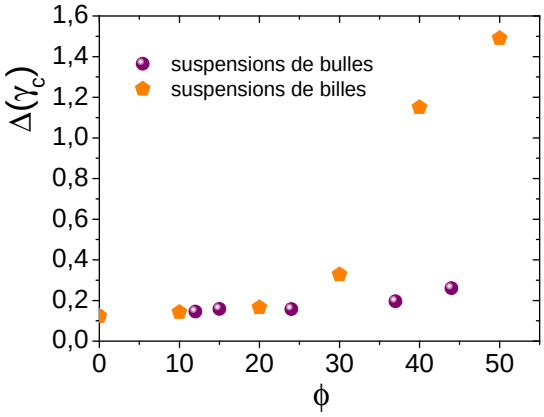


FIGURE 4.7 – Déformation critique en fonction de la fraction volumique en phase dispersée pour les suspensions de billes et les suspensions de bulles dans le fluide à seuil. L'incertitude est plus faible que la taille des points.

On observe comme dans le cas des suspensions de billes que le fluage est plus important si le pré-cisaillement a lieu en sens contraire de l'écoulement. Cependant, l'allure des courbes présente deux différences importantes avec ce qui est observé pour les suspensions de billes. Tout d'abord, quel que soit le sens du pré-cisaillement, les courbes contrainte-déformation semblent s'amollir d'autant plus que la fraction en gaz ϕ augmente. Cet effet est sans doute à rapprocher de la diminution du module élastique de la suspension avec ϕ, dont nous avons vu dans le chapitre 3 partie C-II qu'elle conduit lors de la mise en écoulement à $\dot{\gamma}$ fixé à l'accumulation d'une déformation plus importante avant d'atteindre la contrainte seuil. Le choix de déformation $\Delta(\gamma_c)$, défini comme pour les suspensions de billes, permet de soustraire cette augmentation de la déformation élastique. On observe que $\Delta(\gamma_c)$ se décale donc vers les grandes déformations, mais il n'augmente que très peu avec ϕ. Nous quantifions cette augmentation dans le paragraphe suivant.

III - Comparaison billes/bulles

Pour quantifier la dépendance de ce fluage avec la fraction volumique en solide Φ ou la fraction en gaz ϕ, on trace sur un même graphe $\Delta(\gamma_c)$ pour les deux séries de suspensions en fonction de la fraction volumique en phase dispersée (figure 4.7). Comme prévu à partir des courbes contrainte-déformation, les suspensions de billes présentent un fluage très dépendant du sens de pré-cisaillement et qui augmente beaucoup avec la fraction volumique en solide. Les suspensions de bulles, au contraire, présentent une différence de fluage en fonction du sens de précisaillement à peine plus prononcée que l'émulsion interstitielle. Il semble donc que les effets de structuration sous écoulement dans les suspensions de billes

soient beaucoup plus forts que dans les suspensions de bulles, qui présentent d'après ce résultat assez peu de dépendance vis-à-vis de l'histoire du cisaillement appliqué.

La définition d'une déformation critique avant le retour au régime stationnaire est également possible lors de la mesure de la viscosité des suspensions de billes dans un fluide newtonien soumises à un renversement de cisaillement. L'évolution de cette déformation critique est contraire à ce que nous observons avec un fluide à seuil : en effet, la déformation critique avant le retour à la viscosité de plateau (en écoulement stationnaire et totalement structuré) est d'autant plus petite que la suspension est concentrée [10]. Nous n'avons pas d'explication pour l'inversion de cette tendance dans le cas des fluides à seuil.

C - Module élastique lors de l'inversion de cisaillement

Pour obtenir une information plus précise sur l'état du système lors de l'inversion de cisaillement, nous nous intéressons ici au module élastique mesuré sur chaque palier de contrainte pendant l'inversion. Nous n'exploiterons que qualitativement cette mesure d'interprétation délicate. Le module élastique du fluide à seuil porteur et celui des suspensions de billes à $\Phi = 30\%$ et de bulles à $\phi = 37\%$ dans ce fluide sont tracés en fonction de la déformation sur la figure 4.8. Pour faciliter la comparaison entre les différents systèmes, le module élastique est adimensionné par sa valeur plateau en écoulement (en effet, le module élastique de la suspension de bulles est toujours plus faible que celui du fluide porteur, tandis que celui de la suspension de billes est plus élevé).

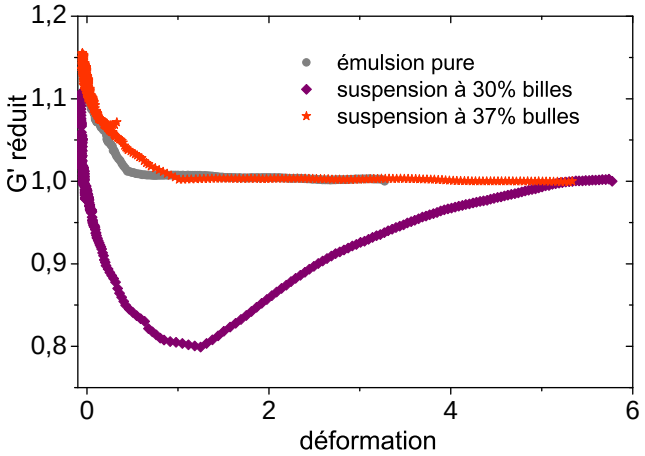


FIGURE 4.8 – Évolution de G' (rapporté à la valeur plateau en écoulement) lors de l'inversion de cisaillement, en fonction de la déformation, pour l'émulsion interstitielle, une suspension de billes et une suspension de bulles, à des fractions volumiques proches.

On observe là encore une différence importante entre suspension de billes et suspension de bulles : alors que l'évolution du module élastique avec la déformation est qualitativement analogue pour le fluide à seuil porteur et pour la suspension de bulles, elle est en revanche très différente pour la suspension de billes. Au lieu d'une décroissance monotone vers sa valeur plateau en écoulement, le module élastique de la suspension de billes passe par un minimum avant de ré-augmenter. Ce minimum est peut-être l'analogue du minimum de viscosité mesuré lors de l'inversion de cisaillement sur les suspensions de billes dans un fluide newtonien. En effet, on mesure là dans les deux cas la réponse linéaire de la suspension, qui est donc peut-être affectée de la même manière par la microstructure des objets dispersés.

Si ce minimum de module élastique est bien une signature du ré-arrangement local des particules, comme pour les suspensions dans les fluides newtoniens, son absence dans le cas des suspensions de bulles dans le fluide à seuil montre, tout comme la mesure de fluage, que ce ré-arrangement est faible dans le cas des suspensions de bulles. La distribution spatiale des bulles devrait donc être invariante par symétrie par rapport à l'axe du gradient de vitesse. L'asymétrie de la fonction de distribution des particules dans le fluide newtonien est, comme précisé plus haut, due à des interactions non-hydrodynamiques entre particules. Blanc et al. ont montré que ces interactions non-hydrodynamiques sont directement reliées à l'existence d'une rugosité à la surface des particules [12]. L'absence de minimum du module élastique lors de l'inversion de cisaillement sur les suspensions de bulles suggère qu'elles se comportent comme des particules de rugosité nulle. La validation expérimentale de cette hypothèse nécessite de mesurer la fonction de distribution des bulles dans le fluide à seuil lors du renversement, pour vérifier qu'elle reste à tout instant symétrique amont/aval. Cette étude reste à faire, par exemple par tomographie aux rayons X. Nous avons réalisé quelques essais d'imagerie de suspensions de bulles dans une émulsion (émulsion 1) par tomographie aux rayons X, dans une géométrie de plans parallèles. Ces essais ont montré la faisabilité d'imagerie à 3 dimensions par cette méthode pour les suspensions de bulles : le contraste entre l'air et l'émulsion est très bon, ce qui permet d'obtenir une cartographie précise de l'échantillon en réalisant très rapidement les radiographies. On peut ainsi imager la suspension en une dizaine de minutes, ce qui est important pour limiter le mûrissement des bulles. Cependant, ces tests n'ont pas abouti car les conditions de préparation des échantillons, sur un autre site que le micro-tomographe, imposaient un délai d'au moins une demi-heure entre l'incorporation des bulles dans l'émulsion et la prise de la première radiographie (ce délai correspond au temps de passage de la suspension dans le rhéomètre pour cisaillement, puis au temps de transport sur le site du micro-tomographe). Une radiographie reconstruite à deux dimensions parallèlement aux plans et une reconstruction à trois dimensions d'une de nos suspensions (figure 4.9) montrent des bulles parfois deux fois plus grosses que ce qui était attendu, et très polydisperses. La suspension a mûri au cours

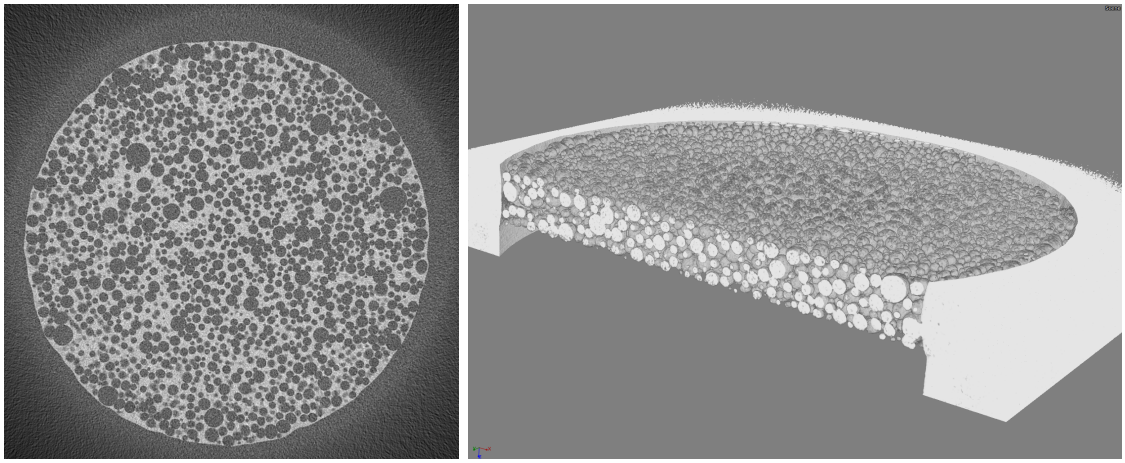


FIGURE 4.9 – Coupe à deux dimensions parallèlement aux plans d'une suspension de bulles dans une émulsion, et image en trois dimensions de cette même suspension. Les deux images ont été reconstruite à partir des radiographies obtenues en micro-tomographie aux rayons X. Les plans font 2cm de diamètre.

des nombreuses manipulations qu'elle a subi. Le développement récent d'une géométrie de Couette adaptée au micro-tomographe, dans laquelle la suspension serait mieux isolée de l'air ambiant est une perspective prometteuse pour réaliser ces mesures.

5

Vers un système plus proche des matériaux de construction : suspensions dans une pâte de métakaolin

Les résultats qui ont été rapportés jusqu'à présent sur la description et la compréhension du comportement rhéologique des suspensions de bulles dans un fluide à seuil ont été obtenus en formulant des fluides à seuil modèles (émulsions concentrées). Pour vérifier la généralité de l'étude menée sur ces fluides, on cherche dans ce chapitre à formuler des suspensions de bulles dans un fluide à seuil d'une autre nature que l'émulsion. Pour nous rapprocher des matériaux employés dans l'industrie du génie civil, nous choisissons de préparer des suspensions de bulles dans une pâte granulaire concentrée, faite de particules minérales dispersées dans un fluide. Nous serons donc ici en présence de bulles dans une suspension concentrée d'objets rigides, mais toujours très petits devant la taille des bulles et la distance entre bulles aux fractions volumiques en gaz considérées. Nous nous restreignons comme dans le chapitre précédent aux fractions volumiques $\phi \leq 50\%$, de sorte que la pâte peut être considérée comme un milieu continu entre des bulles qui ne sont pas contraintes géométriquement (régime des suspensions de bulles). Pour éclairer certains résultats expérimentaux sur les suspensions de bulles dans les pâtes granulaires que nous avons étudiées, des expériences complémentaires ont été menées sur des suspensions de particules rigides dans les mêmes pâtes.
L'ensemble de ce travail sur les suspensions dans les pâtes granulaires concentrées a été réalisé avec Laurent Tocquer, technicien dans l'équipe Rhéophysique du laboratoire.

Sommaire

A - Préparation des matériaux **113**
I - Choix des matériaux et caractérisation 113
1 . Poudre 113
2 . Tensio-actif 114
II - Préparation des suspensions 115
III - Adaptation du protocole de rhéométrie 117

B - Suspensions de bulles dans une pâte d'argile **118**
I - Module élastique à faible déformation 118
II - Contrainte seuil 119
III - Loi de comportement en écoulement 121
C - Suspensions de billes dans une pâte d'argile **124**

A - Préparation des matériaux

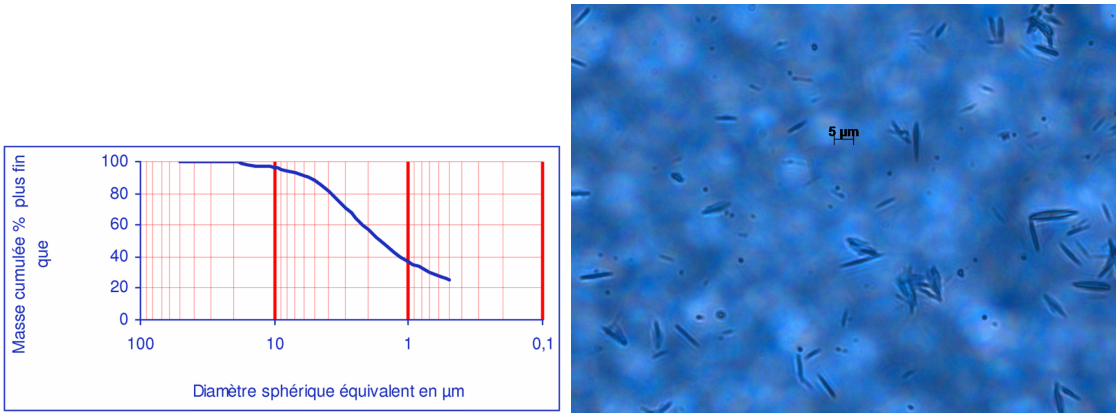
Comme pour la plupart des suspensions de bulles dans les émulsions, les suspensions de bulles dans une pâte granulaire sont préparées par mélange de la pâte avec une mousse aqueuse de même phase continue que le fluide porteur dans la pâte.

I - Choix des matériaux et caractérisation

Pour obtenir la pâte granulaire qui constituera le fluide à seuil des suspensions, une poudre minérale est dispersée dans une phase aqueuse. Pour simplifier l'étude, on souhaite que cette poudre soit inerte au contact de la phase aqueuse, ce qui exclut les matériaux qui prennent une fois mélangés avec de l'eau. Elle doit également permettre la préparation d'un matériau reproductible par l'application d'une même formulation et d'un même protocole. Enfin, pour rester dans le cadre d'une hypothèse de milieu continu entre les bulles, il faut que les grains constituant la poudre soient très petits (de l'ordre du micron, comme les gouttes des émulsions), et si possible d'une taille bien définie : on souhaite une distribution granulométrique la plus étroite possible.

1 . Poudre

En réponse à ces critères, la poudre minérale choisie pour la pâte granulaire est une argile, le métakaolin Argical-M 1200S, disponible dans le commerce auprès de la société AGS minéraux. Il s'agit d'un kaolin calciné qui est non chargé (sa formule brute $Al_2O_32SiO_2$ montre qu'il ne porte pas de charge permanente, qui serait compensée par des ions entre feuillets). Les particules ont une forme de lamelles et sont broyées très finement : le diamètre sphérique équivalent médian est 1.3 μm, ce qui place ces particules dans une gamme de taille comparable à celle des gouttes d'huile dans les émulsions. La courbe granulométrique complète, fournie par AGS minéraux, est donnée figure 5.1a.
La finesse de la granulométrie du M1200S nous permet d'une part de nous assurer de la validité de l'hypothèse d'un milieu continu entre les bulles ou particules, et d'autre part de limiter les effets de sédimentation dans la pâte (la densité du métakaolin est en effet bien supérieure à celle de l'eau : 2.2). Le mélange du métakaolin avec de l'eau permet, à partir d'environ 38% en masse de poudre, d'obtenir un fluide à seuil. Cette pâte chimiquement inerte est cependant thixotrope : elle évolue au repos (voir figure 5.2). Pour obtenir des mesures reproductibles, nous mettrons donc en place un protocole de préparation du matériau, puis de mesure, identique pour tous les échantillons et chronométré.



(a) (b)

FIGURE 5.1 – 5.1a Courbe granulométrique du métakaolin M1200S *(source : AGS minéraux)* ; 5.1b observation au microscope d'une suspension diluée de M1200S dans l'eau.

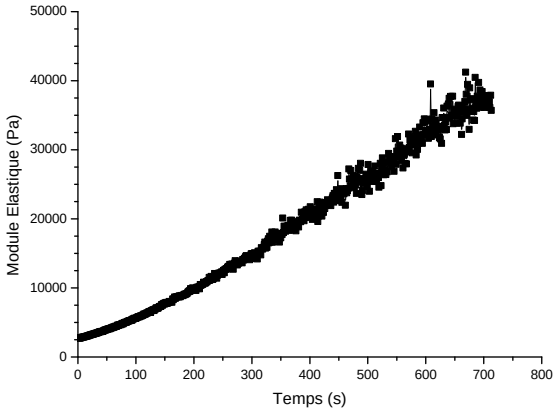


FIGURE 5.2 – Évolution temporelle du module élastique à faible déformation d'une suspension à 40% en masse de M1200S dans l'eau.

2 . Tensio-actif

Pour préparer la pâte dans laquelle seront dispersées les bulles, on mélange le métakaolin avec une solution de tensio-actif : en effet l'introduction de tensio-actif dans le système sera nécessaire par la suite pour stabiliser les bulles. On choisit donc, comme pour les suspensions de bulles dans les émulsions, de disperser la poudre dans la même phase aqueuse que celle qui sera utilisée pour fabriquer la mousse. Le métakaolin n'est a priori pas chargé, mais par mesure de précaution nous choisissons un tensio-actif non ionique et

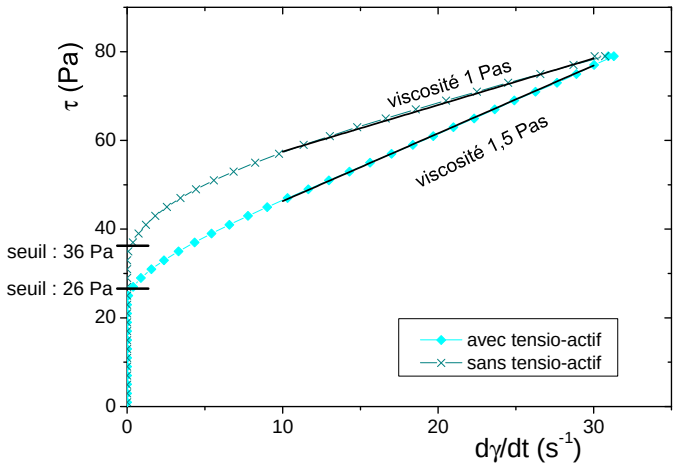


FIGURE 5.3 – Loi de comportement en écoulement pour une suspension à 40% en masse de M1200S dans l'eau (– × –) et pour une suspension à 40% en masse de M1200S dans une solution de Tween 20 à 10% en masse (–♦–).

dont la dissolution est sans effet sur le pH de la solution, le Tween 20. Il sera pris, dans la pâte d'argile comme dans la solution aqueuse de la mousse, à 10% en masse, ce qui est largement supérieur à sa concentration micellaire critique (environ 0.02 g/L [59]), et suffisant pour couvrir les plaquettes si l'on fait l'hypothèse que l'aire couverte par une molécule est du même ordre de grandeur qu'à l'interface eau/air (environ 0.5 nm^2 par molécule [59]).

On vérifie sur deux pâtes à 40% en masse (la densité du M1200S vaut 2.2, la suspension est donc approximativement à 23% volumique) de M1200S dans de l'eau d'une part, et dans la solution à 10% en masse de Tween 20 d'autre part [1], l'effet de l'ajout du tensio-actif sur le comportement du matériau. La loi de comportement en écoulement (mesurée lors d'une rampe décroissante de contrainte) de ces deux pâtes d'argile à 40% est tracée sur la figure 5.3. Sous l'effet du tensio-actif, la contrainte seuil est abaissée, et la viscosité en écoulement augmentée, mais la pâte de métakaolin conserve son comportement de fluide à seuil, ce qui nous permet de valider son utilisation comme fluide à seuil porteur pour la formulation de suspensions de bulles.

II - Préparation des suspensions

La pâte d'argile choisie comme fluide à seuil interstitiel est une suspension concentrée de M1200S à 46.4% en masse dans une phase aqueuse contenant 10% en masse de Tween 20, ce qui correspond à une fraction volumique de poudre d'environ 28%. Pour chaque suspension

1. Pour ces premiers essais de préparation de pâtes concentrées, le mélange a été effectué à la spatule, et non selon le protocole décrit dans le paragraphe suivant.

de bulles dans cette pâte, un même volume de pâte d'argile est préparé. Puisque la pâte évolue dans le temps, tout le protocole de préparation, puis de mesure, est chronométré pour s'assurer de sa reproductibilité. Lors de la préparation, l'ordre d'ajout des constituants est choisi de sorte que la pâte obtenue soit la plus homogène possible et comporte le moins de bulles parasites possible.

Pour cela, la poudre d'argile est d'abord ajoutée petit à petit dans l'eau seule, sous forte agitation avec une pale en forme de croisillon afin de bien la disperser et d'obtenir une pâte lisse et homogène [2]. Au bout des 9 minutes nécessaires à ce mélange, la vitesse d'agitation est fortement réduite et le tensio-actif est ajouté petit à petit dans la pâte grâce à une seringue. Un mélange à faible vitesse pendant 3 minutes permet d'incorporer le tensio-actif en minimisant la formation de bulles parasites. La mesure de la densité de la pâte à l'issue de sa préparation indique qu'elle contient environ 1% d'air. À la fin du mélange nécessaire à l'incorporation du tensio-actif, la pale est retirée, le bécher est taré et on ajoute les quantités de mousse et de solution moussante voulues.

La solution moussante est identique à la phase aqueuse de la pâte de métakaolin. Comme pour les suspensions de bulles dans les émulsions, le gaz contenu dans les bulles est du diazote additionné d'une très faible quantité de perfluorohexane. Le cumul de la masse de mousse et de la masse de solution moussante éventuellement ajoutée vaut toujours 6% de la masse de pâte initialement préparée, de sorte que la fraction massique en métakaolin de la pâte dans laquelle sont dispersées les bulles vaut 44% pour toutes les suspensions préparées.

Deux mousses contenant des bulles de rayons différents ont été utilisées : une première série de mesures a été réalisée avec une mousse dont le rayon moyen des bulles est (100 ± 20) μm. Cette mousse a été obtenue en faisant buller la solution moussante via un creuset filtrant (porosité 4). Une seconde série de mesures a ensuite été réalisée avec des bulles plus petites, de rayon (35 ± 10) μm. Cette mousse a été produite par un dispositif de milli-fluidique qui a également été utilisé avec un autre tensio-actif pour des suspensions de bulles dans des émulsions et est décrit dans le chapitre 2.

Une fois les quantités de mousse et de solution moussante souhaitées ajoutées, l'incorporation de la mousse à la pâte d'argile se fait par malaxage à la cuiller pour s'assurer de l'homogénéité de la fraction volumique en gaz dans la suspension. En effet, les essais de malaxage avec une pale ont montré que les bulles remontaient lors du mélange, et qu'il fallait donc combiner un brassage dans le sens orthoradial et un brassage dans le sens ver-

2. Ce protocole de dispersion sous forte agitation pour obtenir une meilleure reproductibilité de la préparation est cohérent avec des observations de Coussot [20] qui note que le mélange eau+argile réalisé "à la main" évolue plus dans le temps que le mélange fortement agité .

tical. Ce mélange dure 2 minutes, après lesquelles la suspension de bulles est versée dans la cuve de rhéométrie préalablement tarée. La pesée de la cuve remplie à ras bord permet, grâce à la connaissance de son volume (61.6 ± 0.1 mL, mesuré par la pesée de la cuve tarée et remplie d'eau), de connaître la fraction volumique en gaz de la suspension. Après pesée, la cuve est mise en place dans le rhéomètre, en contrôlant que la cuve soit pleine et l'outil de mesure intégralement immergé et affleurant à la surface libre du matériau.

III - Adaptation du protocole de rhéométrie

La séquence de mesure est chronométrée, et commence 3 minutes exactement après la fin du mélange à la cuiller (ce laps de temps permet de remplir la cuve, la peser et la mettre en place dans le rhéomètre). La première mesure réalisée est celle du module élastique, par des oscillations à faible contrainte (0.5 Pa, la déformation est alors de l'ordre de 0.005%) à la fréquence d'1 Hz. Cette mesure dure une minute, puis la contrainte seuil est mesurée en imposant à l'outil vane une vitesse faible (0.01 s^{-1}) et constante. Ensuite, le matériau est laissé au repos (contrainte nulle) pendant 10 s, puis la loi de comportement en écoulement est mesurée par l'application d'une rampe de contrainte croissante (de 0 Pa à τ_{max}) puis décroissante (de τ_{max} à 0 Pa). La valeur de contrainte maximale τ_{max} est choisie pour dépasser largement la contrainte seuil de la suspension. La rampe est pilotée en contrainte et non en taux de cisaillement car le matériau cède très brusquement au moment où il atteint sa contrainte seuil et la boucle de rétroaction du rhéomètre ne parvient pas à imposer efficacement le taux de cisaillement demandé.

La suspension est supposée homogène et isotrope lorsqu'elle est versée dans la cuve, en raison de la nature aléatoire de l'écoulement subi à ce moment. Les mesures de rhéométrie sont réalisées pour toutes les suspensions avec un outil vane ($R_i = 12.5$ mm, $R_e = 18$ mm, hauteur $h = 45$ mm) qui permet de ne pas modifier la structure du matériau lors de la mise en place dans le rhéomètre. L'absence d'écoulement significatif lors de la mise en place est spécialement importante pour ce matériau thixotrope, dont le comportement est sensible à l'histoire des écoulements précédemment subis. La paroi interne de la cuve est recouverte de papier de verre pour éviter le glissement du matériau à sa surface [21]. On vérifie visuellement à la fin de la séquence de mesure que les bulles n'ont pas éclaté ou ne sont pas remontées pendant la mesure.

Le calcul de la contrainte et du taux de cisaillement à partir de la mesure du couple et de la vitesse angulaire se fait comme expliqué dans le chapitre 2 : le calcul est fait au cylindre interne et l'on déduit la contribution du fond au couple total lorsque le matériau du fond de la géométrie atteint la contrainte seuil. Exceptionnellement pour ces suspensions nous avons analysé la loi de comportement en écoulement, bien qu'elle soit mesurée

avec un outil vane. Il n'existe pas de formule spécialement adaptée à la géométrie vane, c'est pourquoi nous utilisons la formule 2.20, strictement valable pour calculer contrainte et taux de cisaillement en géométrie de Couette, en gardant à l'esprit que ce calcul n'est qu'approximatif dans le cas de l'outil vane. Les lois de comportement en écoulement présentées plus bas sont issues de ce calcul.

B - Suspensions de bulles dans une pâte d'argile

Le protocole décrit ci-dessus a été appliqué à diverses suspensions de bulles dans la pâte de métakaolin, avec ϕ variant entre 0 et 46% (bulles de 35 μm de rayon) et entre 0 et 67% (bulles de 100 μm).

I - Module élastique à faible déformation

Les courbes obtenues lors de la mesure en oscillation sur les suspensions de bulles de 100 μm sont représentées figure 5.4.

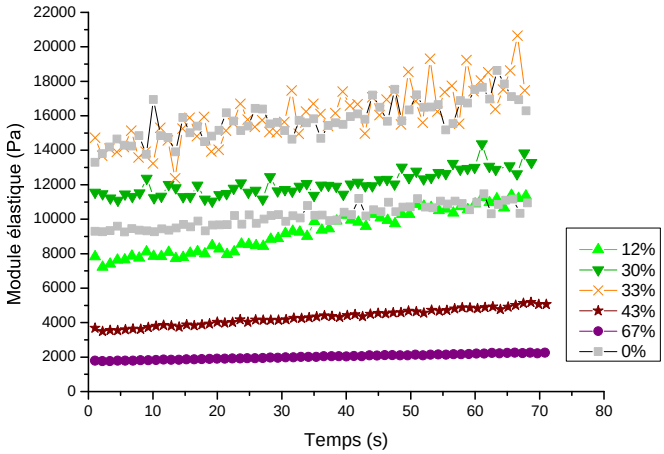


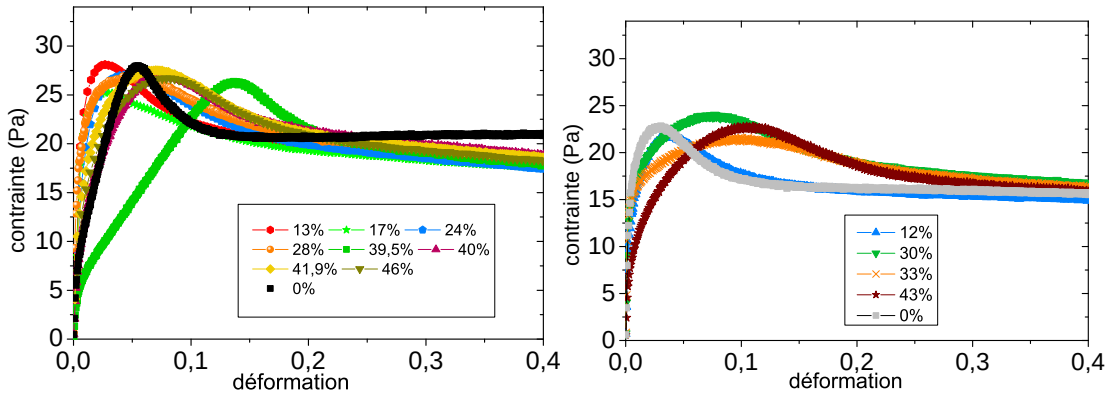
FIGURE 5.4 – Résultats de la mesure du module élastique durant 1 min 10 pour les suspensions de bulles de rayon moyen 100μm dans la pâte de métakaolin, à comparer à l'écart des valeurs obtenues pour deux mesures effectuées sur la pâte interstitielle (—■—).

On observe pour toutes les suspensions une évolution temporelle de la valeur mesurée de G'. On remarque également que l'incertitude sur la valeur de G' mesurée sur la pâte de kaolin interstitielle est très importante. Une possible explication est qu'il n'est pas facile de mesurer le module élastique d'une pâte de kaolin, car la déformation critique pour sortir du régime linéaire est très faible, comme on peut le voir sur les mesures de mise en écoulement de la figure 5.5 : la pente au démarrage de la courbe est très raide et la déformation

élastique très faible lorsqu'on quitte le régime linéaire. La mauvaise reproductibilité de la mesure faite ici pourrait être le signe que la déformation appliquée pour la mesure, bien que très petite (de l'ordre de 10^{-5}) est proche de la déformation critique et donc potentiellement perturbatrice lors de la mesure. Il n'est pas possible de se placer à une contrainte plus faible pour la mesure car le signal est alors trop bruité. Il n'a donc pas été possible de caractériser le comportement élastique à petite déformation de nos suspensions de bulles dans la pâte de métakaolin.

II - Contrainte seuil

La mesure de la contrainte seuil est bien plus reproductible que celle du module élastique. Les courbes contrainte-déformation lors de cette mesure sont tracées sur la figure 5.5. Pour les deux séries de suspensions étudiées, la contrainte seuil de démarrage (mesurée au



(a) (b)

FIGURE 5.5 – Courbes contrainte-déformation lors de la mise en écoulement à vitesse constante des suspensions de bulles de 35 μm *(gauche)* et 100 μm *(droite)* dans la pâte de métakaolin.

pic de contrainte, qui correspond au moment où ce matériau se met à couler) demeure généralement la même avec et sans bulles. On remarque aussi dans le cas des petites bulles que toutes les courbes à $\phi \neq 0$ suivent la même évolution aux grandes déformations : après le pic de contrainte associé à la mise en écoulement, la contrainte décroît, sans se stabiliser comme elle le fait pour la pâte interstitielle. Nous n'avons pas d'explication à cet effet, qui n'affecte cependant pas la mesure de la contrainte seuil de démarrage.

Par analogie avec les analyses faites précédemment sur les suspensions de bulles dans les émulsions, on trace maintenant sur la figure 5.6 la valeur de la contrainte seuil des

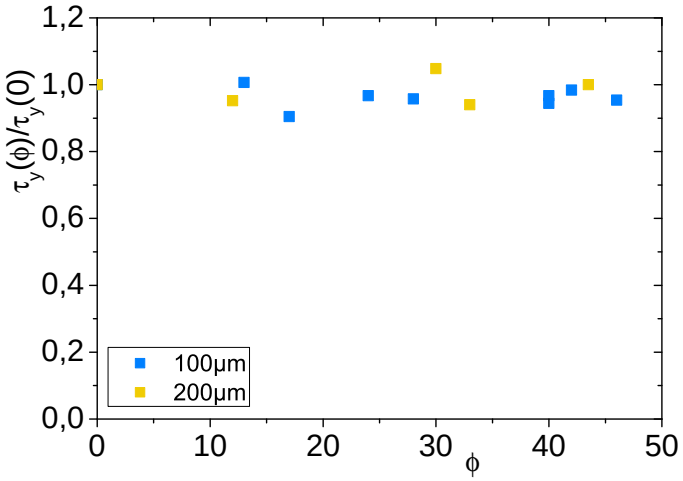


FIGURE 5.6 – Contrainte seuil adimensionnée par celle de la pâte interstitielle, en fonction de la fraction volumique en gaz, pour les suspensions de bulles de 35μm (–■–) et de 100μm (–■–).

	$\tau_y(0)$ (Pa)	k (Pas)	σ (mN/m)	R (μm)	$2\sigma/R$ (Pa)
série 1	25 ± 2	0.073 ± 0.008	35 ± 1	35 ± 10	2000 ± 500
série 2	25 ± 2	0.073 ± 0.008	35 ± 1	100 ± 20	700 ± 100

TABLE 5.1 – Tableau des paramètres utiles à la comparaison de la rhéologie de la pâte de métakaolin et des effets capillaires, pour les deux séries de suspensions de bulles.

suspensions (mesurée au pic de contrainte), adimensionnée par celle de la pâte interstitielle, en fonction de ϕ.

Comme noté précédemment, on observe que la contrainte seuil adimensionnée est constante. Comme dans le cas des suspensions de bulles dans les émulsions, ceci peut se comprendre en calculant le nombre capillaire plastique des suspensions. Les données nécessaires pour comparer les échelles de contrainte dans le fluide et la capillarité sont données dans le tableau 5.1. $Ca_{plast} \sim 0.01$ pour les petites bulles, et $Ca_{plast} \sim 0.03$ pour les plus grosses. Ces deux nombres sont très petits, ce qui signifie que les bulles sont non déformables lors de la mesure de la contrainte seuil. Ce résultat est cohérent avec ce qui a été mesuré sur les suspensions de bulles dans les émulsions : pour les petits nombres capillaires, les bulles sont non-déformables et la contrainte seuil de la suspension est égale à celle du fluide à seuil interstitiel. L'indépendance de ce résultat vis-à-vis de la physico-chimie et de l'origine de la contrainte seuil du fluide interstitiel montre la généralité de l'étude expérimentale réalisée sur matériaux modèles : les résultats obtenus avec des émulsions concentrées sont représentatifs de la classe plus large des suspensions de bulles dans un fluide à seuil.

III - Loi de comportement en écoulement

L'analyse des courbes de loi de comportement en écoulement permet de faire apparaître plusieurs régimes sur la courbe $\tau(\dot{\gamma})$. Ces différents régimes sont illustrés sur l'exemple de la suspension de bulles de 35 μm à $\phi = 24\%$: on trace sur la figure 5.7 la partie décroissante de la rampe en contrainte. Pour une contrainte supérieure à la contrainte seuil, la suspension semble suivre une loi de comportement linéaire, avec une viscosité plastique bien définie. Un raccordement continu se fait entre le régime linéaire et la limite de la contrainte seuil. À haute vitesse (ou pour de fortes contraintes), une déviation au régime linéaire se produit : la suspension semble rhéoépaissir. Cet effet s'observe aussi sur la pâte d'argile interstitielle. L'augmentation brusque de la viscosité plastique est probablement due à l'apparition d'effets inertiels. L'écoulement de nos suspensions, qui sont assez peu visqueuses, peut développer des instabilités. La première instabilité qui se manifeste est celle de Taylor-Couette, qui est décrite par un nombre adimensionné caractéristique de l'écoulement : le nombre de Taylor

$$Ta = \frac{\Omega^2 a^3 R_m}{\nu^2} \tag{5.1}$$

où $a = R_e - R_i$, $R_m = (R_e + R_i)/2$ et ν est la viscosité cinématique de la suspension. Cette instabilité n'est rigoureusement décrite que pour une géométrie de Couette et un fluide newtonien, nous n'utilisons donc cette description que pour obtenir un ordre de grandeur de l'apparition d'une instabilité avec notre géométrie vane pour un fluide de Bingham. L'instabilité se développe lorsque Ta devient proche de $Ta_{crit} = 1712$ [35]. Il est possible de calculer ce nombre de Taylor pour nos écoulements, en utilisant les caractéristiques de la géométrie de mesure, la densité de la pâte d'argile (1.34) et la viscosité plastique dans le régime linéaire. On peut ainsi obtenir un taux de cisaillement critique d'apparition de l'instabilité en fonction des autres paramètres. Cette valeur est du même ordre de grandeur que le taux de cisaillement d'apparition du rhéo-épaississement dans nos mesures, comme on peut le voir sur l'exemple de la figure 5.7. Ce bon accord entre l'ordre de grandeur du taux de cisaillement critique de l'instabilité et l'apparition du rhéoépaississement conforte notre hypothèse que ce rhéo-épaississement apparent est d'origine inertielle. Dans la suite, nous ne considérons donc pas cette partie de la loi de comportement en écoulement.

La loi de comportement en écoulement des deux séries de suspensions de bulles dans la pâte d'argile est tracée figure 5.8. La viscosité plastique des suspensions semble augmenter avec ϕ, ce qui retarde l'apparition de l'instabilité de Taylor-Couette (elle n'est plus visible à partir de $\phi \sim 30\%$), mais limite le domaine de validité du calcul de la courbe. Avant l'apparition des effets inertiels, la loi de comportement en écoulement de la pâte interstitielle et des suspensions peut être modélisée par celle d'un fluide de Bingham :

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_y + k\dot{\gamma} \tag{5.2}$$

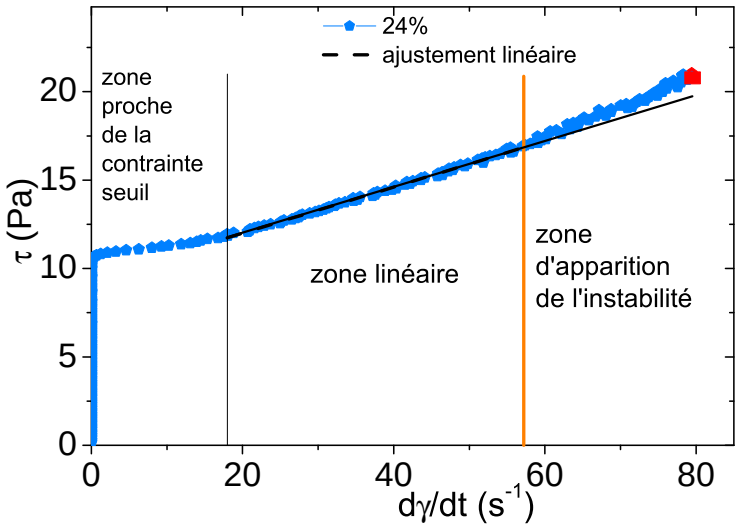
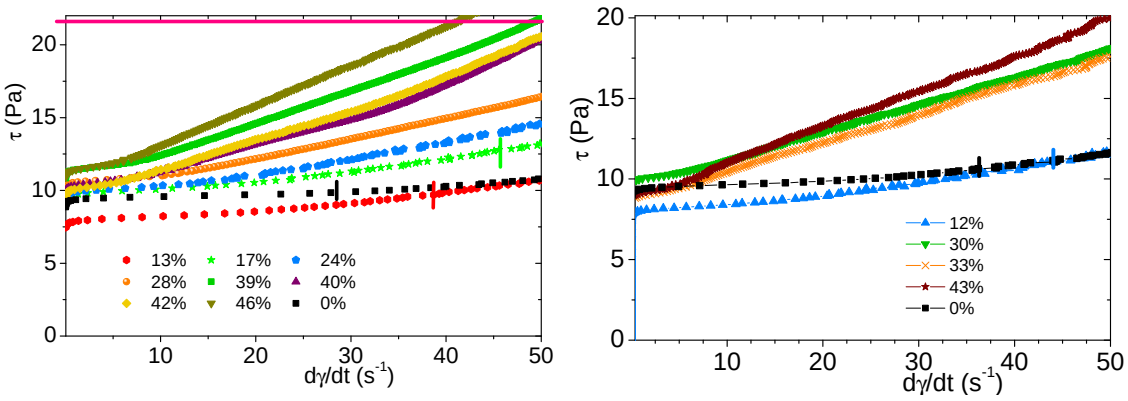


FIGURE 5.7 – Loi de comportement en écoulement de la suspension à $\phi = 24\%$ de bulles de 35 μm de rayon dans la pâte de métakaolin. Cette loi a été recalculée par le biais de l'équation 2.20, le calcul étant valable jusqu'au point marqué par le carré rouge. La limite haute de la zone linéaire, délimitée par le trait orange, est donnée par le calcul de Ta_{crit}, en utilisant la viscosité plastique calculée dans le régime linéaire (les bornes de l'ajustement linéaire coïncident avec les délimitations verticales).



(a) (b)

FIGURE 5.8 – Loi de comportement en écoulement des suspensions de bulles de 35 μm *(gauche)* et 100μm *(droite)* dans la pâte d'argile. Le trait horizontal vers 22 Pa matérialise la limite de validité du calcul de la courbe. Il se situe en dehors de la zone d'intérêt pour la plupart des courbes. Les petits tirets verticaux de la même couleur qu'une courbe indiquent la valeur théorique du taux de cisaillement critique d'apparition de l'instabilité de Couette-Taylor pour la suspension considérée. Quand ils ne sont pas représentés, c'est qu'ils se situent en dehors de la courbe.

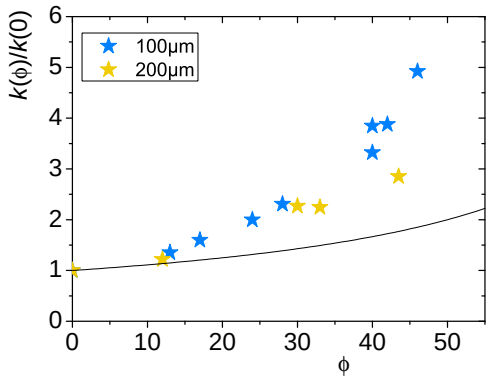


FIGURE 5.9 – Valeurs adimensionnées de la viscosité plastique dans la zone linéaire d'écoulement, pour les suspensions de bulles de 35 μm (– ⋆ –) et celles de 100 μm (– ⋆ –), en fonction de la fraction volumique en gaz. La ligne continue est issue d'une approche micro-mécanique (équation 5.3).

L'ajustement des courbes permet de mesurer la viscosité plastique k de chaque suspension. Les valeurs de k adimensionnées par celle de la pâte interstitielle sont données en fonction de ϕ pour les deux séries de suspensions sur la figure 5.9.

De même que dans le cas des suspensions de bulles dans les émulsions, la dissipation en écoulement augmente avec ϕ. On peut là aussi calculer Ca_{plast} pour quantifier la déformabilité des bulles dans l'écoulement. Comme précédemment, la contrainte maximum appliquée lors de l'écoulement est de l'ordre de $2\tau_y$, et on a donc $Ca_{plast} \sim 0.02$ pour les suspensions de bulles de 35 μm et $Ca_{plast} \sim 0.06$ pour celles de 100 μm. Ces nombres capillaires sont très petits : les bulles sont non déformables pendant l'écoulement. En prenant appui sur ce résultat qui montre que les bulles ne contribuent pas à la dissipation ni au stockage d'énergie pendant l'écoulement, on peut comme plus haut (chapitre 3) utiliser le modèle micro-mécanique de l'équation 3.13, auquel nous avons déjà fait appel pour les suspensions de sphères dures dans un fluide à seuil et de bulles dans les émulsions concentrées. Étant donné que la contrainte seuil des suspensions de bulles dans l'argile est à peu près constante et que n vaut 1, on prédit

$$\frac{k(\phi)}{k(0)} = \frac{1}{1-\phi} \tag{5.3}$$

Cette fonction est tracée sur la figure 5.9. Elle prédit bien une augmentation de la viscosité plastique en écoulement avec ϕ, mais qui est beaucoup plus faible que ce qui est observé expérimentalement. Ce désaccord est surprenant, d'une part parce que le comportement des suspensions de bulles dans l'argile lors de la mesure de la contrainte seuil semble indiquer qu'elles se comportent comme les suspensions de bulles dans les émulsions concentrées,

et d'autre part parce que cette approche micro-mécanique s'est révélée conforme à l'expérience pour les suspensions de billes et de bulles dans des émulsions concentrées. Il se pourrait que la valeur de n joue un rôle non prévu par la théorie, les vérifications expérimentales ayant été effectuées sur des matériaux d'indice $n = 0.45$ à $n = 0.5$. L'autre hypothèse envisageable est celle d'une interaction entre bulles et métakaolin différente du couplage entre bulles et émulsions concentrées lors de l'écoulement.

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons formulé des suspensions de billes dans la même pâte de métakaolin interstitielle que les suspensions de bulles, avec pour objectif de mesurer la contrainte seuil et la loi de comportement en écoulement de ces suspensions, à la recherche d'une éventuelle singularité par rapport aux suspensions de billes dans d'autres fluides à seuil qui ont déjà été étudiées [53].

C - Suspensions de billes dans une pâte d'argile

Contrairement au cas des bulles, qui n'introduisent dans la suspension aucune espèce chimique qui ne soit présente dans la pâte de métakaolin (nous avons choisie la phase continue de la pâte identique à celle de la mousse dans ce but), des interactions sont possibles entre la surface des billes et la pâte. Par mesure de précaution, pour vérifier la généralité des expériences réalisées sur des suspensions de billes dans la pâte de métakaolin, nous avons utilisé deux types de billes : des billes de polystyrène (que nous avons employées pour formuler des suspensions avec des billes de 140 μm de diamètre et d'autres avec des billes de 250 μm - dans les deux cas Dynoseeds, de Microbeads®), et des billes de verre tamisées entre 125 et 160 μm de diamètre. Les deux lots de billes ont été lavés comme décrit plus haut (chapitre 3), par plusieurs passages dans l'eau distillée avec des ultra-sons, puis séchage à l'étuve. À l'issue de cette procédure, nous avons saturé la surface des billes de polystyrène avec du Tween 20. Cette précaution permet d'éviter des transferts éventuels de tensio-actif vers la surface (hydrophobe) des billes lorsqu'elles sont ajoutées dans la pâte. Par ailleurs, les billes ainsi saturées en tensio-actif sont plus hydrophiles, ce qui réduit la quantité d'air indésirable entraîné par les billes lors du mélange avec la pâte. Pour saturer leur surface, les billes de polystyrène ont été mises à tremper dans la solution de Tween 20, puis séchées à l'étude à basse température (50°C). Les billes de verre, elles, ont été décapées au moyen d'un mélange acide (mélange piranha, dont la préparation est décrite en annexe C), qui permet de retirer les éventuels résidus organiques présents sur le verre et de les rendre parfaitement hydrophiles, puis séchées à l'étuve.

La contrainte seuil adimensionnée de ces suspensions, mesurée avec différentes géométries, en fonction de Φ, est tracée sur la figure 5.10. On voit que la contrainte seuil augmente

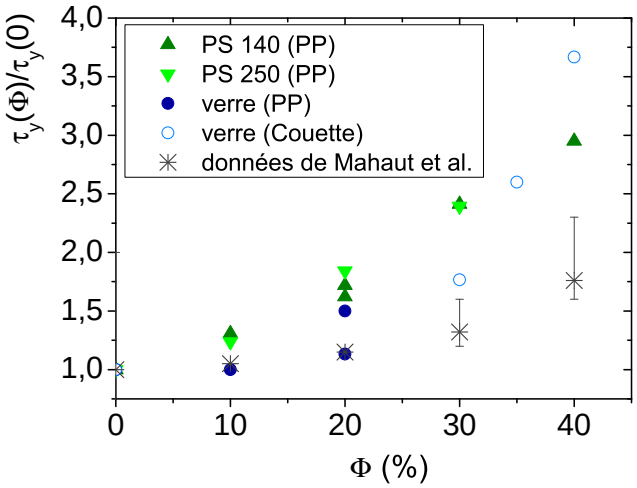


FIGURE 5.10 – Contrainte seuil adimensionnée par celle de la pâte de métakaolin en fonction de la fraction volumique en solide, pour les suspensions de billes de polystyrène (PS) et de verre, mesurée avec des plans parallèles (PP) ou une géométrie de Couette. Les résultats de Mahaut et al. [53] sont rappelés pour comparaison. Les barres d'erreur sur ces points représentent les valeurs maximales et minimales mesurées par ces auteurs.

avec Φ, mais que les mesures sont très dispersées. La valeur moyenne et la dispersion de la contrainte seuil adimensionnée pour des suspensions de billes de différentes natures dans plusieurs fluides à seuil mesurée par Mahaut et al. [53] est rappelée sur la figure pour comparaison. Toutes les valeurs que nous trouvons pour les suspensions dans le métakaolin sont très supérieures aux valeurs maximales précédemment mesurées.

Les résultats que nous obtenons ne sont pas cohérents d'une géométrie à l'autre, ni d'une nature de particules en suspension à l'autre. Des mesures complémentaires de contrainte seuil par mise en écoulement à vitesse constante dans une géométrie à plans parallèles ont montré que la contrainte seuil de la pâte de métakaolin est sensible à la contrainte normale appliquée lors de la mesure. Les mesures effectuées avec des plans parallèles reportées sur la figure 5.10 ont été faites en imposant la valeur de l'entrefer et non celle de la contrainte normale, qui est par conséquent mal contrôlée. Pour les mesures effectuées en géométrie de Couette, l'échelle de la contrainte normale est fixée par la pression hydrostatique dans le matériau. La sensibilité de la contrainte seuil vis-à-vis de ce paramètre que nous n'avons pas maîtrisé lors de nos mesures est peut-être une raison à la dispersion des valeurs de nous obtenons. Par ailleurs, l'approche théorique présentée par Mahaut et al. [53] a été développée pour un matériau dont la contrainte seuil ne dépend pas de la pression de confinement. Les matériaux utilisés par les auteurs pour la validation expérimentale de cette approche vérifiaient cette condition (comme l'a prouvé l'établissement d'un critère

de seuil tri-dimensionnel sur ces matériaux [61]). La dépendance de la contrainte seuil avec la pression de confinement pour la pâte de métakaolin est donc peut-être une cause de l'augmentation plus rapide que prévue de la contrainte seuil des suspensions de particules dans la pâte de métakaolin.

Cette augmentation anormalement rapide de la contrainte seuil avec la fraction volumique en phase dispersée ne se produit pas dans le cas des suspensions de bulles. Peut-être s'agit-il d'un effet de transmission des efforts de contact dans la pâte : contrairement aux particules en suspension qui peuvent participer au réseau de contacts avec les grains de métakaolin, la condition de glissement à la surface des bulles ne leur permet pas la même transmission des efforts dans la pâte. Quoi qu'il en soit, l'étude du comportement rhéologique des suspensions de particules dans la pâte de métakaolin ne nous a jusqu'à présent pas permis de conclure sur l'origine de l'augmentation plus rapide que prévue de la viscosité plastique des suspensions de bulles dans ce matériau.

6

Mousses de fluide à seuil

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes limités à des fractions volumiques en gaz suffisamment faibles pour décrire le comportement de ce que nous appelons les suspensions de bulles dans un fluide à seuil : aux fractions volumiques en gaz considérées, la forme des bulles n'est pas conditionnée par leur empilement dans le fluide. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats préliminaires dont nous disposons sur la compréhension des fluides à seuil aérés aux grandes fractions volumiques en gaz, jusqu'à environ 90%. L'apparition d'un changement de comportement rhéologique du fluide à seuil aéré permet de définir la frontière entre le régime des suspensions de bulles et celui des mousses de fluide à seuil. Nous nous penchons d'abord sur cette transition, avant d'exposer deux exemples, l'un en rhéologie, l'autre à l'échelle des films de la mousse, qui présentent les pistes qu'il nous semble pertinent d'explorer pour comprendre la rhéologie des mousses d'émulsion.

Sommaire

A - Transition vers le régime "mousse" **128**

B - Rhéologie des mousses de fluide à seuil **132**

C - Répartition des gouttes d'huile **134**

A - Transition vers le régime “mousse”

Des expériences préalables de mélange d'un fluide à seuil (émulsion concentrée, de composition proche de l'émulsion 1) et d'une mousse aqueuse avaient été réalisées avant le début de cette thèse (lors du post-doctorat de Mike Kogan) sur une gamme de fractions volumiques en gaz s'étendant jusqu'à $\phi \sim 80\%$. La figure 6.1, reprenant une partie de ces résultats [39] montre la contrainte seuil des mélanges mousse-émulsion adimensionnée par celle de l'émulsion interstitielle en fonction de ϕ, pour une même émulsion mélangée avec plusieurs mousses monodisperses différant par le rayon des bulles. Contrairement au protocole que nous avons employé pour l'étude des suspensions de bulles dans les fluides à seuil (voir le schéma 2.12 par exemple pour un rappel), pour les mélanges mousse-émulsion présentés ci-dessous la fraction volumique en huile φ_h dans l'émulsion interstitielle (fluide à seuil dans lequel sont immergées les bulles) n'est pas constante. En effet, pour balayer la gamme des fractions volumiques en gaz ϕ accessibles pour une série de suspensions avec des bulles de rayon donné, le protocole utilisé a consisté à mélanger une même masse d'émulsion mère avec une masse de mousse d'autant plus grande que la fraction volumique en gaz visée est élevée. Pour travailler en grandeurs adimensionnées $\tau_y(\phi)/\tau_y(0)$ la contrainte seuil de l'émulsion interstitielle est donc mesurée séparément après chaque mélange mousse-émulsion en diluant de l'émulsion mère à la même fraction volumique en huile que dans le mélange. Pour une série de mélanges réalisés avec des bulles de même rayon, la contrainte seuil de l'émulsion interstitielle est donc d'autant plus faible que ϕ est grand.

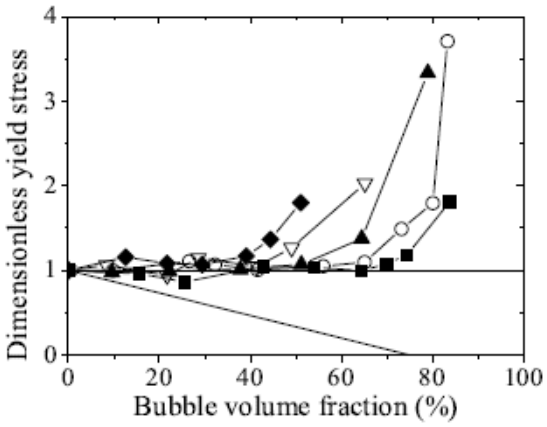


FIGURE 6.1 – Contrainte seuil adimensionnée par celle de l'émulsion interstitielle, en fonction de la fraction volumique en gaz, pour des mélanges d'une émulsion avec des mousses aqueuses. Les symboles différencient le rayon des bulles incorporées : 55 μm (−♦−), 105 μm (− ▽ −), 115 μm (−▲−), 130 μm (− ◯ −) et 160 μm (−■−). *(figure tirée de [39])*

Jusqu'à $\phi \sim 40\%$, la contrainte seuil adimensionnée vaut 1 pour toutes les suspensions,

ce qui est attendu au vu des résultats présentés dans le chapitre 3 sur les suspensions de bulles dans un fluide à seuil : étant donnés R (quelques centaines de microns), la tension de surface (36mN/m) et la contrainte seuil de l'émulsion interstitielle (quelques dizaines de Pa au plus), les nombres capillaires plastiques en jeu sont très faibles ($Ca_{plast} < 0.1$) et les bulles sont donc non-déformables dans toutes ces suspensions.

On observe en revanche que lorsque ϕ devient grand, la contrainte seuil adimensionnée des mélanges mousse-émulsion augmente fortement, dépassant parfois le triple de celle de l'émulsion interstitielle. Cette brusque augmentation présente des similitudes avec la dépendance en ϕ de la contrainte seuil des dispersions de bulles dans un liquide newtonien : tant que ϕ ne dépasse pas 64% (fraction volumique critique de l'empilement compact aléatoire des bulles monodisperses), la suspension de bulles n'est plus newtonienne (comme nous l'avons vu au chapitre 1), mais ne présente pas de contrainte seuil. Pour $\phi > 64\%$, un réseau percolé de bulles séparées par des films de liquide se forme, et une contrainte seuil d'écoulement apparaît, qui augmente avec ϕ [13] :

$$\tau_y(\phi) = C\frac{\gamma}{R}(\phi - 0.64)^2 \tag{6.1}$$

où C varie entre 0.2 et 0.5 d'après les auteurs. On est alors en présence d'une mousse aqueuse. On remarque au passage que cette expression est analogue à ce qui est mesuré sur les émulsions monodisperses concentrées (équation 2.4 du chapitre 2), dont nous avons déjà souligné la similitude avec les mousses aqueuses en raison de l'origine capillaire commune de leur contrainte seuil et de leur élasticité.

Par analogie avec le comportement des mousses aqueuses, la brusque augmentation de la contrainte seuil observée pour les mélanges mousse-émulsion aux grandes fractions volumiques en gaz pourrait s'interpréter comme la signature rhéologique de la transition entre suspension de bulles et mousse de fluide à seuil. Cependant, une différence importante avec les mousses aqueuses est visible sur ce graphe : la fraction volumique ϕ_c de transition entre le régime des suspensions de bulles et celui des mousses d'émulsion dépend de la taille des bulles. ϕ_c est d'autant plus faible que les bulles sont petites. Cet effet n'existe pas dans les mousses aqueuses, pour lesquelles la fraction volumique de transition est imposée par la géométrie de l'empilement de sphères. Dans le cas des mousses d'émulsion, il pourrait s'agir d'une mise en évidence de la limite de validité de l'hypothèse de milieu continu pour l'émulsion interstitielle. Lorsque les bulles se rapprochent, des gouttes d'émulsion sont piégées dans les interstices les séparant, ce qui impose, au moins localement si le matériau n'était pas homogène, l'existence de canaux plus larges qu'un diamètre de goutte (quelques microns). La taille des gouttes est identique pour tous les points expérimentaux présentés ci-dessus, mais pour une même valeur de ϕ la distance entre bulles est d'autant plus faible que les bulles sont petites. La figure 6.2 en donne une illustration à deux dimensions. À

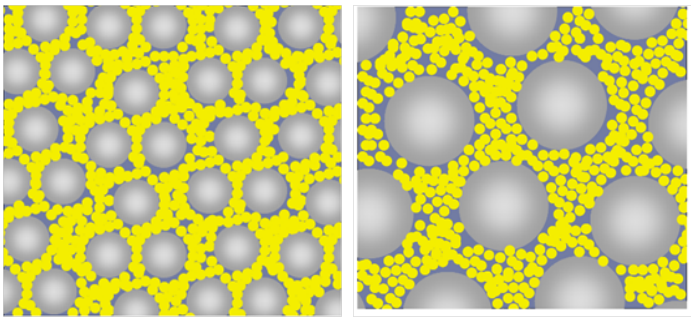


FIGURE 6.2 – Illustration de principe à deux dimensions du confinement de gouttes d'huile de taille fixée (en jaune) entre des bulles de deux rayons différents (en gris). La fraction surfacique de bulles est la même sur les deux images, et l'on voit que les plus petites bulles sont séparées en moyenne par un plus petit nombre de gouttes.

trois dimensions, si l'on appelle e la distance moyenne entre deux bulles voisines sphériques de rayon R à la fraction volumique $\phi < \phi_c$ on a :

$$e = 2R\left(\left(\frac{\phi_c}{\phi}\right)^{1/3} - 1\right) \tag{6.2}$$

qui se démontre facilement en remarquant qu'une suspension fictive de sphères de rayon $R+e/2$ est à $\phi = \phi_c$. Pour un empilement compact aléatoire de sphères monodisperses, on a $\phi_c = 0.64$. Pour les plus grosses bulles présentées sur la figure 6.1, on trouve $e \sim 50$ μm à $\phi = 40\%$, ce qui reste grand devant la taille des gouttes (environ 4 μm de diamètre). En revanche, le même calcul pour les plus petites bulles donne $e \sim 20$ μm, ce qui est de l'ordre de quelques diamètres de gouttes. On peut s'attendre à des effets de taille finie lors de l'écoulement de ces gouttes confinées, ce qui implique qu'il sera difficile de rapprocher plus les bulles en expulsant ces gouttes. Si les gouttes restent effectivement piégées, il faut déformer les bulles pour augmenter la fraction volumique en gaz et l'on obtient ainsi une mousse d'émulsion (au sens où les bulles deviennent facettées et les effets interfaciaux importants) à ϕ_c inférieur à 0.64.

La fraction volumique critique de transition ϕ_c et la distance moyenne inter-bulles associée e obtenues à partir des données expérimentales de la figure 6.1 sont reportées en fonction du rayon des bulles sur la figure 6.3.

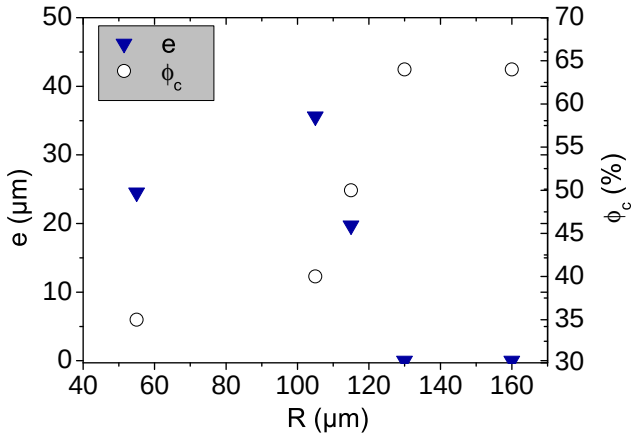


FIGURE 6.3 – Distance moyenne inter-bulles e et fraction volumique ϕ_c au moment où la contrainte seuil commence à augmenter, en fonction du rayon des bulles. Les données sont celles de la figure 6.1, le diamètre des gouttes vaut 4 μm.

On observe que la fraction volumique de transition augmente bien avec le rayon des bulles, et la distance inter-bulles associée est à peu près constante pour les petites bulles (entre 20 et 30 μm, soit 5 à 8 tailles de gouttes). Pour les deux plus grosses tailles de bulles, l'augmentation de la contrainte seuil se fait à partir de 65% de gaz environ, la distance inter-bulles est donc nulle dans ce modèle mais il faudrait en réalité prendre en compte la géométrie de la bulle déformée (comme dans un liquide newtonien). Notons au passage que nous avons rencontré dans le chapitre 3 un exemple de suspension dont la contrainte seuil adimensionnée augmente anormalement avec ϕ, à partir de $\phi \sim 30\%$: il s'agit des suspensions de bulles de 40μm de rayon dans l'émulsion 2a, dont nous rappelons l'allure de la contrainte seuil adimensionnée en fonction de ϕ sur la figure 6.4. Ce système possède de petites bulles et des gouttes (assez polydisperses) de près de 10 μm de diamètre. Lorsque l'on atteint 30% de gaz, la distance moyenne entre bulles vaut $e \sim 20\mu$m, c'est-à-dire deux tailles de gouttes ! On s'attend donc à l'apparition d'effets de confinement des gouttes pour des fractions volumiques aussi faibles que 30%, ce qui explique peut-être la croissance observée de la contrainte seuil.

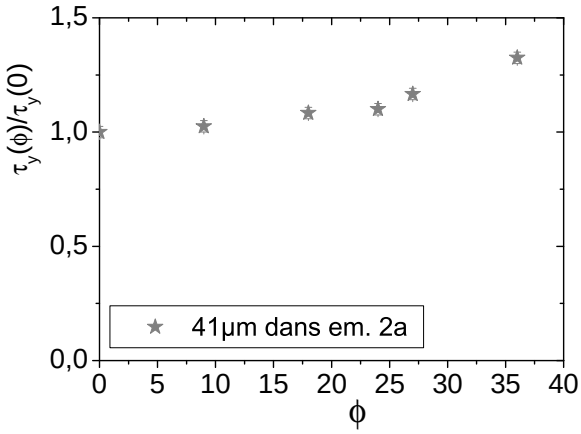


FIGURE 6.4 – Contrainte seuil adimensionnée par celle de l'émulsion intertsitielle, en fonction de la fraction volumique en gaz, pour les suspensions de bulles formulées dans l'émulsion 2a. On observe un début de croissance de la contrainte seuil pour des fractions volumiques en gaz relativement faibles (moins de 50%).

Ces expériences préliminaires ne permettent pas de trancher de manière certaine sur les phénomènes mis en jeu. En effet, pour les données présentées sur la figure 6.1, deux mécanismes se produisent lorsque ϕ augmente : d'une part les bulles sont de plus en plus comprimées, donc de plus en plus facettées (la mousse est de plus en plus sèche) ; d'autre part, l'émulsion interstitielle est de plus en plus diluée. Ce changement simultané du confinement de l'émulsion entre les bulles et de la rhéologie du fluide à seuil interstitiel empêche de séparer les contributions respectives de ces deux effets à la rhéologie des mousses de fluide à seuil.

Dans la suite, on cherche donc à faire varier séparément la rhéologie de l'émulsion (que nous employons comme précédemment comme fluide à seuil modèle) en jouant sur sa dilution, et son confinement en jouant ou sur la taille des bulles ou sur celle des gouttes. Le stage de master de François Gorlier devrait permettre d'apporter des éléments de réponse sur la dépendance de la fraction volumique de transition vers le régime "mousse" vis-à-vis de la rhéologie de l'émulsion interstitielle, de la taille des gouttes et de celle des bulles.

B - Rhéologie des mousses de fluide à seuil

Nous avons réalisé une série d'expériences préliminaires sur l'étude des mousses de fluide à seuil. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec une taille de bulles fixée (R = 200 μm) et avec une émulsion constituée de gouttes d'huile silicone (V350) dispersées dans un mélange eau/glycérol à 50/50 en masse contenant 3% en masse de TTAB. Cette formulation présente l'avantage de pouvoir faire varier facilement le rayon des gouttes

obtenues avec l'émulsificateur de Couette en jouant sur la vitesse de rotation et la fraction volumique en huile du prémélange. Nous avons dispersé ces bulles de 200 μm dans trois émulsions produites avec ce dispositif :

- une émulsion faite de grosses gouttes (10 μm de diamètre environ), de contrainte seuil égale à 12 Pa ;
- une émulsion faite de petites gouttes (2 μm de diamètre environ) utilisée à deux dilutions différentes pour faire varier sa contrainte seuil : 17 Pa ou 26 Pa.

Avec ces trois émulsions interstitielles, nous avons préparé des mousses de fluide à seuil jusqu'à $\phi \sim 80\%$. La contrainte seuil des trois séries de mousses d'émulsion est présentée sur la figure 6.5.

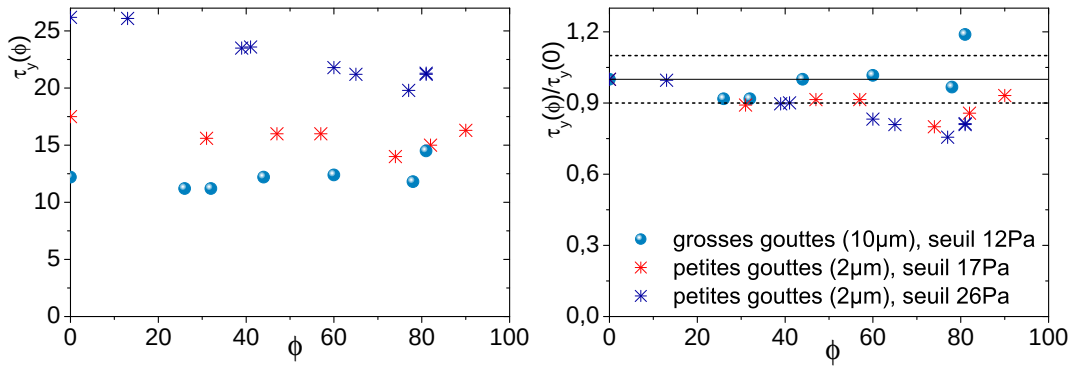


FIGURE 6.5 – *(gauche)* Contrainte seuil en fonction de la fraction volumique en gaz pour des mousses d'émulsion avec $R = 200$ μm. *(droite)* Mêmes points expérimentaux, dont la contrainte seuil a été adimensionnée par celle de l'émulsion interstitielle.

Jusqu'à environ 50% de gaz, on observe assez peu de variation de la contrainte avec ϕ, ce qui est compatible avec les nombres capillaires plastiques mis en jeu (0.07 au maximum). Pour faciliter la comparaison avec le comportement des suspensions de bulles, la contrainte seuil de ces trois systèmes adimensionnée par celle de l'émulsion interstitielle est tracée sur le graphe de droite de la figure 6.2. Les lignes pointillées à $y = 0.9$ et $y = 1.1$ matérialisent la zone dans laquelle se situent les points expérimentaux présentés au chapitre 3 pour les suspensions de bulles non déformables. En accord avec la faible valeur des nombres capillaires plastiques mis en jeu, les trois séries de points se situent entre ces deux bornes jusqu'à $\phi \sim 50\%$.

En revanche, pour des fractions volumiques en gaz plus élevées, les mousses d'émulsion formulées avec des petites gouttes montrent une même décroissance légère avec ϕ de la contrainte seuil adimensionnée, avant peut-être une amorce de remontée. Pour confirmer ces tendances, il faudrait explorer la gamme des fractions volumiques $\phi > 80\%$. Ce comportement est qualitativement différent de ce qui a été observé jusqu'à présent pour les

mousses d'émulsion. Il ne s'agit a priori pas d'un effet de la contrainte seuil de l'émulsion interstitielle, qui ne semble jouer aucune rôle puisque la contrainte seuil adimensionnée des deux séries de mousses d'émulsion à petites gouttes est comparable. Par ailleurs, la contrainte seuil de l'émulsion la plus diluée s'approche des conditions expérimentales ayant mené aux résultats de la figure 6.1. Il pourrait donc s'agir d'un effet de la taille des bulles (qui sont plus grosses dans notre expérience) ou de celle des gouttes (qui sont plus petites), ou de physico-chimie du système.
La mousse d'émulsion formulée avec de plus grosses gouttes montre une légère augmentation de sa contrainte seuil. Cette différence de comportement par rapport aux mousses d'émulsion à petites gouttes semble pencher en faveur de l'hypothèse d'un rôle déterminant des effets de taille finie dans ces systèmes où les gouttes sont confinées.

Une conséquence importante du rôle déterminant du confinement des gouttes d'huile dans la rhéologie des mousses d'émulsions que nous avons étudiées concerne la généralité de notre étude. En effet, ces expériences ne peuvent prétendre sonder la rhéologie des mousses de fluide à seuil que tant que l'émulsion se comporte comme un milieu continu entre les bulles. Dès que les effets de confinement des gouttes d'huile se manifestent, nos expériences caractérisent des mousses d'émulsion, et non, plus largement, des mousses de fluide à seuil. Les résultats présentés dans cette partie ne sont donc a priori pas généralisables quantitativement à d'autres fluides à seuil. En revanche, on peut penser que les mécanismes mis à l'œuvre ici se retrouvent pour d'autres dispersions concentrées constituant des fluides à seuil. Dans la partie suivante, nous complétons l'étude macroscopique de rhéologie des mousses d'émulsion par une approche microscopique à l'échelle des bulles et des gouttes.

C - Répartition des gouttes d'huile

Nos expériences préliminaires d'étude de la rhéologie des mousses d'émulsion ont abouti à l'hypothèse d'un rôle important du confinement des gouttes d'huile lors de l'écoulement de ces systèmes. On se propose dans cette partie de mettre à profit une première visualisation directe de la mousse d'émulsion à l'échelle de la bulle pour étudier la répartition du fluide à seuil entre les bulles, et esquisser le lien entre la structure de la mousse et sa réponse rhéologique.

L'observation directe que nous avons réalisée par microscopie de mousses d'émulsion à l'équilibre montre que les canaux formés par les bords de Plateau sont épais et d'aspect granuleux, alors que les films entre les bulles paraissent uniformément fins. À l'équilibre,

les gouttes d'émulsion se retrouvent dans les bords et les nœuds de la mousse [1], tandis que les films ne contiennent que de la phase continue. Ce résultat est en accord avec des observations [19, 43] qui ont été faites sur des mousses obtenues à partir de suspensions concentrées de particules solides (agglomérats de silice, billes de verre, de polystyrène ou de carbone) : les particules ne rentrent pas dans les films de la mousse, dont la déformation est coûteuse en énergie. Celles qui sont suffisamment petites pour passer dans le réseau des bords de Plateau s'entassent dans les bords et les nœuds de la mousse, et celles qui sont plus grosses se logent dans les nœuds [19]. Pour nos mousses les plus sèches, ϕ vaut environ 90% et le diamètre des bulles varie entre 100 et 400 μm. Le rayon de passage dans les bords de Plateau pour une mousse aqueuse équivalente est $0.06R = 6$ à 24 μm (simulations via le logiciel *Surface Evolver* [48]). Le diamètre des gouttes dans nos émulsions varie entre 2 μm pour les plus petites jusqu'à environ 10 μm pour les émulsions avec les plus grosses gouttes. Les gouttes se trouvent donc a priori dans le réseau des canaux de la mousse. Les auteurs précédemment cités rapportent bien que les particules de quelques microns qu'ils ont utilisées dans la suspension à partir de laquelle est formée la mousse sont expulsées hors des films entre les bulles [43].
Haffner et al. [36] montrent que pour une mousse dont la phase continue est une suspension concentrée de particules solides monodisperses (de diamètre compris entre quelques microns et quelques dizaines de microns), les particules se trouvent dans les bords de Plateau et les nœuds de la mousse, dans lesquels elles sont confinées. En raison de leur taille, elles ne peuvent pas occuper l'espace des bords et nœuds de manière optimale, il reste donc du "vide" au regard des particules, occupé par de la solution moussante. Cette situation d'exclusion des particules des endroits confinés conduit à un blocage des particules alors que la fraction volumique est inférieure à 64% [36]. Pour des objets déformables comme les gouttes d'huile, la fraction volumique en huile dans l'émulsion, imposée à l'échelle de la mousse, augmente localement dans les nœuds et bords de Plateau pour compenser le volume exclu dans les zones où le confinement est trop important pour permettre le passage d'une goutte. On s'attend donc à un renforcement des propriétés rhéologiques (module élastique, contrainte seuil) de l'émulsion confinée dans la mousse. Ce résultat, qui reste qualitatif, est peut-être une explication à l'augmentation de la contrainte seuil aux grandes fractions volumiques en gaz.

Nous avons pu observer exceptionnellement des films épais contenant des gouttes d'huile : ces films se forment de manière transitoire lorsqu'un réarrangement a lieu dans la mousse. Lors de nos observations, ces réarrangements ont fait suite à la rupture de films due à l'échauffement local provoqué par l'éclairage du microscope. Un nouveau film est alors créé

1. L'émulsion employée est faite de grosses gouttes d'huile (jusqu'à 10 μm de diamètre), nous avons donc pu visualiser individuellement les gouttes dans les bords de Plateau en augmentant le grossissement au microscope.

pour rétablir l'équilibre de la mousse en satisfaisant aux lois de Plateau.

Une séquence d'images chronologiques prises au microscope lors de l'ouverture d'un film d'émulsion est présentée sur la figure 6.6. On observe l'ouverture d'un film épais, dont les gouttes d'huile sont rapidement expulsées (le centre du film est remplacé par de la phase continue en moins d'une seconde). Le bourrelet d'émulsion en bordure du film draine ensuite plus lentement dans les bords de Plateau environnants.

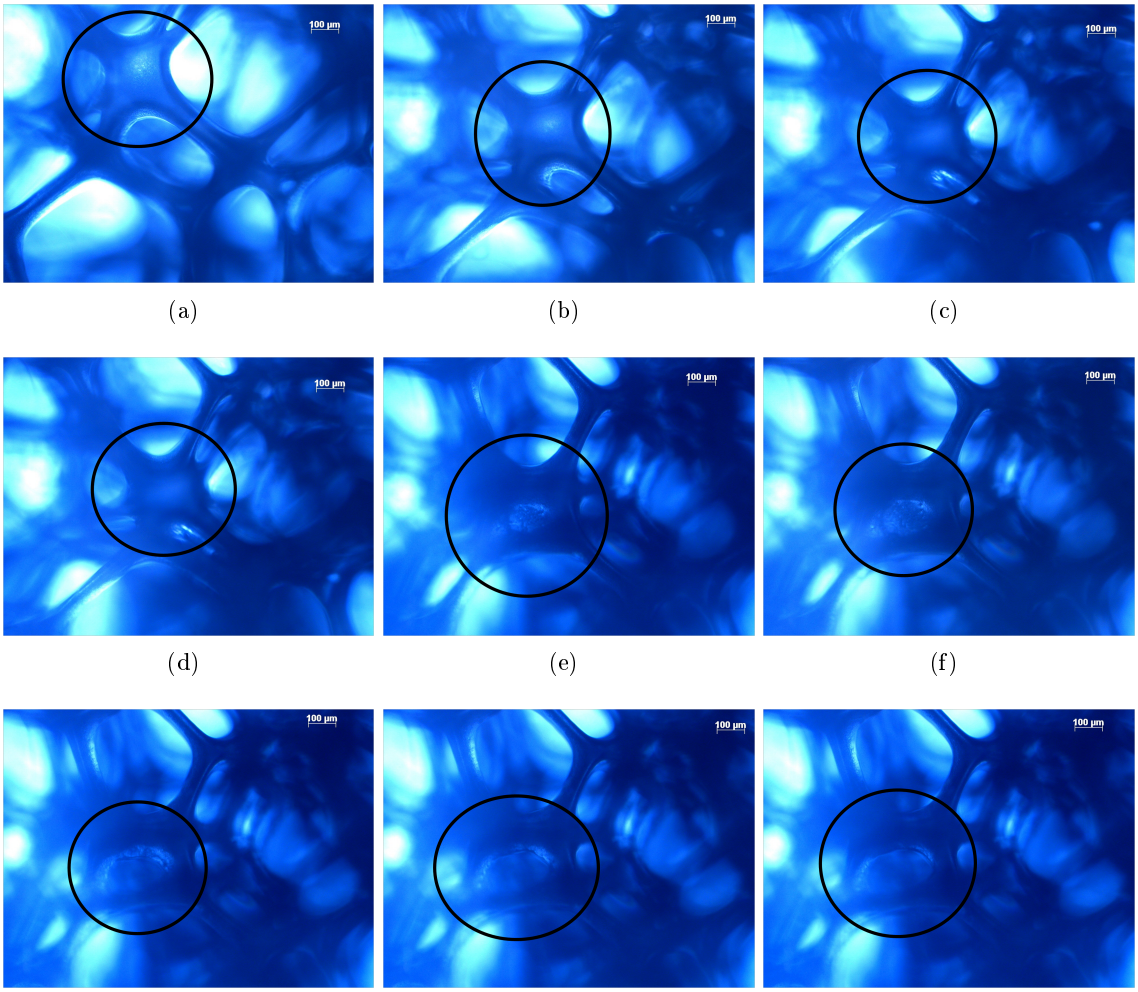


FIGURE 6.6 – Séquence d'images de la création d'un nouveau film dans une mousse d'émulsion, suite à un ré-arrangement. Le film qui apparaît est repéré par le cercle noir. Il est d'abord épais (film sombre sur les images (a) à (d)), puis les gouttes d'huile sont rapidement expulsées (entre les images (d) et (e)) pour laisser place à un film de solution moussante (zone plus claire au centre du film épais à partir de l'image (e)). Les images sont séparées de 0.5 s environ. L'émulsion employée est l'émulsion contenant des gouttes de 10 μm qui a servi pour les essais de rhéométrie de la partie B de ce chapitre.

L'expulsion d'huile vers les bords de Plateau lors de l'ouverture d'un film de mousse aqueuse a été observée de manière plus contrôlée par Piroird et al. [65] lors d'un ré-arrangement provoqué sur une géométrie simple de mousse. Dans leur expérience, des films de solution moussante sont générés en plongeant un cadre cubique dans le liquide moussant ; les auteurs ajoutent ensuite un petit volume d'huile dans l'un des nœuds de la mousse. Un changement de géométrie du cadre (allongement dans une direction) conduit à un ré-arrangement élémentaire de type T1 (destruction d'un film et création d'un nouveau film perpendiculairement). Dans certaines conditions expérimentales, le petit volume d'huile conduit à la création d'un film épais lors du ré-arrangement : une nappe d'huile est emprisonnée au sein de la solution moussante. Cependant, les auteurs observent que ce film d'huile est drainé très rapidement vers les bords de Plateau : à l'équilibre, le nouveau film formé ne contient que de la phase aqueuse.

La combinaison de ce résultat expérimental et des observations précédemment citées sur l'expulsion de particules micrométriques dans la mousse confirme que l'on s'attend, à l'équilibre, à ce que la mousse d'émulsion contienne des films fins de solution moussante et des bords de Plateau épais remplis d'émulsion. Cependant, des films épais sont certainement générés lors de l'écoulement de la mousse, puisque celui-ci implique de nombreux ré-arrangements. La durée de vie de ces films, en fonction du taux de cisaillement appliqué à la mousse, est probablement un critère pertinent pour comprendre l'écoulement des mousses d'émulsion. Lors de la mesure de la contrainte seuil, le taux de cisaillement est faible, et on peut donc supposer que l'on se trouve dans un état quasi-statique dans lequel les films épais qui sont localement créés ont le temps de drainer avant qu'un nouveau ré-arrangement ne se produise dans le voisinage de la bulle. En revanche, pour un écoulement suffisamment rapide, on s'attend à l'apparition d'un régime dynamique dans lequel les ré-arrangements multiples dans la mousse conduisent à la présence majoritaire de films épais, constamment reformés. Ce mécanisme a été proposé dans la littérature pour expliquer la présence de films épais dans une mousse d'émulsion cisaillée [32].

La réalisation d'expériences modèles à l'échelle d'un nombre restreint de bulles dans un écoulement de cisaillement permettrait de valider l'hypothèse de la présence de films d'émulsion lors de l'écoulement, et leur évolution avec le taux de cisaillement appliqué à la mousse.

Conclusion et perspectives

Au cours de cette étude, nous avons formulé des fluides à seuil aérés modèles, et caractérisé leur réponse rhéologique. Le choix d'émulsions concentrées comme fluide à seuil modèle, que nous avons employé pour la plupart des expériences réalisées, nous a permis un bon contrôle des propriétés à la fois macroscopiques (réponse rhéologique) et microscopiques (taille de la microstructure du fluide) des fluides à seuil que nous avons formulés. Nous avons ajouté dans ces fluides des bulles dont nous avons pu faire varier la pression capillaire par le choix du rayon et de la tension de surface. La maîtrise de ces paramètres expérimentaux était indispensable pour étudier l'influence de la rhéologie du fluide et de la capillarité sur le comportement rhéologique des fluides à seuil aérés.

L'essentiel de notre travail a porté sur la détermination et la compréhension de la rhéologie des suspensions de bulles dans un fluide à seuil. Dans ce régime des suspensions de bulles, le fluide à seuil interstitiel se comporte comme un milieu continu entre les bulles non percolées. L'évolution du module complexe en régime solide, de la contrainte seuil de plasticité et de la loi de comportement en écoulement de nos suspensions avec la fraction volumique en gaz a mis en évidence l'importance de la déformabilité des bulles. En raison de la variabilité de comportement du fluide à seuil, solide ou liquide, une bulle dans un même fluide peut se trouver plus déformable que le fluide environnant lorsque celui-ci est à l'état solide, et moins déformable lorsque le fluide se trouve dans un régime liquide.

Pour les fluides à seuil que nous avons utilisés, le module élastique était toujours supérieur d'au moins un ordre de grandeur à la contrainte seuil. Nous avons observé que les bulles étaient toujours déformables comparées au fluide lors de la mesure du module élastique, ce qui se traduit par une diminution du module élastique de la suspension avec la fraction volumique en gaz. Une approche micro-mécanique développée lors d'une thèse menée en parallèle au laboratoire a permis de justifier ce critère qualitatif, en montrant

que la bulle se comporte lors de la mesure du module élastique comme une inclusion élastique équivalente. La comparaison de ces deux élasticités a permis de définir un nombre capillaire élastique qui, avec la fraction volumique en gaz, permet de décrire la réponse de nos suspensions par une approche d'homogénéisation sans paramètre ajustable.
Nous n'avons pas pu explorer le régime où l'élasticité équivalente des bulles est supérieure à celle du fluide. Le modèle micro-mécanique prévoit pour cette gamme des petits nombres capillaires élastiques une augmentation du module élastique de la suspension avec la fraction volumique en gaz. La formulation de dispersions de bulles dans des matériaux de plus faible module élastique, permettant la vérification expérimentale de cette prédiction, est un complément naturel qu'il faudrait apporter à ce travail.

La mesure de la contrainte seuil des suspensions et de leur loi de comportement en écoulement a montré que dans la majorité de nos systèmes, les bulles étaient rigides comparées au fluide à seuil environnant lorsque le fluide se trouve dans un état liquide. Le nombre capillaire associé au fluide en écoulement est toujours très petit. On observe alors une absence de variation de la contrainte seuil et une augmentation de la dissipation en écoulement qui sont correctement prédites par une approche de micro-mécanique reposant sur des résultats établis pour les suspensions de particules dans les fluides à seuil. Nous sommes parvenus à formuler un système contenant des bulles déformables lorsque la suspension atteint son seuil. La contrainte seuil décroît alors avec la fraction volumique en gaz, conformément à l'estimation micro-mécanique pour une suspension de bulles parfaitement déformables. En écoulement, nous n'avons étudié que la réponse de suspensions de bulles non déformables dans le fluide porteur. On observe alors une augmentation de la consistance avec la fraction volumique en gaz.

Des expériences originales de renversement du sens de l'écoulement sur nos suspensions ont mis en lumière une propriété des bulles non déformables dans le fluide en écoulement : elles semblent se comporter comme des particules rigides sans rugosité. Ce résultat établi à partir de la signature rhéologique du changement de microstructure lors de l'inversion de cisaillement sur des suspensions de bulles comparées à des suspensions de particules dans le même fluide mériterait d'être approfondi. Pour cela, il faudrait établir la fonction de distribution statistique des bulles à trois dimensions dans le fluide en parallèle d'expériences de rhéométrie. Un protocole de rhéométrie, d'imagerie par micro-tomographie aux rayons X et de traitement des données acquises a été mis au point sur des suspensions de particules au laboratoire. Les essais que nous avons réalisés avec des suspensions de bulles montrent qu'il faudrait améliorer les procédures expérimentales pour que les bulles ne mûrissent pas lors de la mesure. À cette condition, il serait possible de calculer la fonction de répartition statistique des bulles et vérifier qu'elle reste symétrique amont/aval lors de l'écoulement de la suspension comme le laisse penser la mesure de rhéométrie.

Pour les grandes fractions volumiques en gaz, on observe une transition avec une augmentation de la contrainte seuil avec la quantité de gaz. Cette transition, qui marque l'apparition du régime de la mousse de fluide à seuil, se produit pour une fraction volumique critique qui dépend de la taille des bulles et de celle des gouttes. Le régime mousse semble coïncider avec l'apparition d'effets de taille finie dans l'émulsion aérée. Les résultats préliminaires que nous avons présentés ne traitent donc pas de mousses de fluide à seuil à proprement parler, mais de mousses d'émulsions (ou au moins de mousses de suspensions concentrées d'objets mous). Beaucoup de travail reste à faire pour comprendre quels paramètres exactement règlent la fraction volumique critique d'apparition du régime mousse, et comment s'équilibre la contribution de la rhéologie de l'émulsion et des effets interfaciaux dans la rhéologie de la mousse d'émulsion. Nous avons brièvement posé le problème de la localisation des gouttes d'huile dans la mousse d'émulsion : la compréhension des processus élémentaires de ré-arrangement à l'échelle de la bulle est certainement un paramètre clef pour comprendre la réponse macroscopique des mousses d'émulsion.

Quelle est la pertinence de ce travail pour le domaine des matériaux de construction ? Toute la gamme de fractions volumiques accessibles pour les fluides à seuil aérés trouve des applications dans l'industrie du génie civil. Pour ce qui est des suspensions, contrainte seuil et viscosité en écoulement sont des grandeurs qui interviennent directement lors du procédé de mise en œuvre. Les résultats, même partiels, que nous avons obtenus avec des suspensions de bulles dans une pâte de métakaolin montrent l'applicabilité à un matériau plus proche de ceux du génie civil de l'analyse que nous présentons. Le critère de rupture des bulles lors du mélange, qui est relié au nombre capillaire en régime liquide, mériterait certainement par ailleurs d'être approfondi. Les mousses de fluide à seuil, quant à elles, sont d'un grand intérêt industriel en raison de la chute de densité et de conductivité thermique qui accompagne l'augmentation de la fraction volumique en gaz. Pour cette raison, une étude complète de la rhéologie du régime des mousses de fluide à seuil serait nécessaire pour adapter leur mise en œuvre.

Bibliographie

[1] Christophe Ancey and Hélène Jorrot. Yield stress for particle suspensions within a clay dispersion. *Journal of Rheology (1978-present)*, 45(2) :297–319, 2001.

[2] Christophe Baravian, Audrey Lalante, and Alan Parker. Vane rheometry with a large, finite gap. *Applied Rheology*, 12(2) :81–87, 2002.

[3] Lydiane Bécu. *Fluides complexes sous cisaillement*. PhD thesis, 2005.

[4] Sylvain Bénito, C-H Bruneau, Thierry Colin, Cyprien Gay, and François Molino. An elasto-visco-plastic model for immortal foams or emulsions. *The European Physical Journal E*, 25(3) :225–251, 2008.

[5] AN Beris, JA Tsamopoulos, RC Armstrong, and RA Brown. Creeping motion of a sphere through a bingham plastic. *Journal of Fluid Mechanics*, 158 :219–244, 1985.

[6] Bruce J Berne and Robert Pecora. *Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology, and physics*. Courier Dover Publications, 2000.

[7] Anne-Laure Biance, Sylvie Cohen-Addad, and Reinhard Höhler. Topological transition dynamics in a strained bubble cluster. *Soft Matter*, 5(23) :4672–4679, 2009.

[8] Jérome Michel Jacques Bibette and Thomas Mason. Emulsion manufacturing process, January 2 2004. EP Patent 0,843,589.

[9] F. Blanc, F. Peters, and E. Lemaire. Local transient rheological behavior of concentrated suspensions. *Journal of Rheology (1978-present)*, 55(4) :835–854, 2011.

[10] Frédéric Blanc. *Rhéologie et microstructure des suspensions concentrées non browniennes*. PhD thesis, Université de Nice Sophia-Antipolis, 2011.

[11] Frédéric Blanc, Elisabeth Lemaire, Alain Meunier, and François Peters. Microstructure in sheared non-brownian concentrated suspensions. *Journal of Rheology (1978-present)*, 57(1) :273–292, 2012.

[12] Frédéric Blanc, François Peters, and Elisabeth Lemaire. Experimental signature of the pair trajectories of rough spheres in the shear-induced microstructure in noncolloidal suspensions. *Physical review letters*, 107(20) :208302, 2011.

[13] Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad, Florence Elias, François Graner, Reinhard Höhler, Olivier Pitois, Florence Rouyer, and Arnaud Saint-Jalmes. *Les mousses : structure et dynamique*. Belin, 2010.

[14] Michael E Cates and Martin R Evans. *Soft and Fragile Matter : Nonequilibrium Dynamics, Metastability and Flow (PBK)*. CRC Press, 2000.

[15] X. Chateau, G. Ovarlez, and K.L. Trung. Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. *Journal of Rheology*, 52 :489, 2008.

[16] Michel Cloitre, Régis Borrega, and Ludwik Leibler. Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes. *Physical review letters*, 85(22) :4819, 2000.

[17] Sylvie Cohen-Addad, Hussein Hoballah, and Reinhard Höhler. Viscoelastic response of a coarsening foam. *Physical Review E*, 57(6) :6897, 1998.

[18] Sylvie Cohen-Addad, Reinhard Höhler, and Olivier Pitois. Flow in foams and flowing foams. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 45(1) :241, 2013.

[19] Sylvie Cohen-Addad, Marcel Krzan, Reinhard Höhler, and Benjamin Herzhaft. Rigidity percolation in particle-laden foams. *Physical review letters*, 99(16) :168001, 2007.

[20] Philippe Coussot. *Rhéologie des boues et laves torrentielles : étude de dispersions et suspensions concentrées*. Number 5. Editions Quae, 1992.

[21] Philippe Coussot. *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials : applications in industry and environment*. Wiley, 2005.

[22] Philippe Coussot. *Rhéophysique*. SOFEDIS, 2012.

[23] Philippe Coussot and Christophe Ancey. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. EDP Science, 1999.

[24] Luc Dormieux, Djimédo Kondo, and Franz-Josef Ulm. *Microporomechanics*. Wiley. com, 2006.

[25] N. Dubash and I.A. Frigaard. Propagation and stopping of air bubbles in carbopol solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 142(1 ?3) :123 – 134, 2007. Viscoplastic fluids : From theory to application.

[26] Nguyen Q Dzuy and DV Boger. Direct yield stress measurement with the vane method. *Journal of Rheology (1978-present)*, 29(3) :335–347, 1985.

[27] Nguyen Quoc Dzuy and David V Boger. Yield stress measurement for concentrated suspensions. *Journal of Rheology*, 27 :321, 1983.

[28] Albert Einstein. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement.* Courier Dover Publications, 1956.

[29] F Gadala-Maria and Andreas Acrivos. Shear-induced structure in a concentrated suspension of solid spheres. *Journal of Rheology (1978-present)*, 24(6) :799–814, 1980.

[30] François G Gandolfo and Henri L Rosano. Interbubble gas diffusion and the stability of foams. *Journal of Colloid and Interface Science*, 194(1) :31–36, 1997.

[31] Mette R GEIKER, Mari Brandl, Lars N THRANE, and Lauge F NIELSEN. On the effect of coarse aggregate fraction and shape on the rheological properties of self-compacting concrete. *Cement, concrete and aggregates*, 24(1) :3–6, 2002.

[32] J. Goyon, F. Bertrand, O. Pitois, and G. Ovarlez. Shear induced drainage in foamy yield-stress fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :128301, Mar 2010.

[33] J Goyon, A Colin, G Ovarlez, A Ajdari, and L Bocquet. Spatial cooperativity in soft glassy flows. *Nature*, 454(7200) :84–87, 2008.

[34] Julie Goyon. *Matériaux amorphes : des solides qui coulent de façon collective.* PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2008.

[35] Étienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, Luc Petit, and Pierre-Gilles De Gennes. *Hydrodynamique physique.* EDP sciences Les Ulix, France, 2001.

[36] Benjamin Haffner, Yacine Khidas, and Olivier Pitois. Flow and jamming of granular suspensions in foams. *Soft matter*, 10(18) :3277–3283, 2014.

[37] David L Henann and Katia Bertoldi. Modeling of elasto-capillary phenomena. *Soft Matter*, 10(5) :709–717, 2014.

[38] RL Kao, DA Edwards, DT Wasan, and E Chen. Measurement of interfacial dilatational viscosity at high rates of interface expansion using the maximum bubble pressure method. i. gas ?liquid surface. *Journal of colloid and interface science*, 148(1) :247–256, 1992.

[39] Michael Kogan, Lucie Ducloué, Julie Goyon, Xavier Chateau, Olivier Pitois, and Guillaume Ovarlez. Mixtures of foam and paste : suspensions of bubbles in yield stress fluids. *Rheologica Acta*, pages 1–17, 2013.

[40] AM Kraynik and DA Reinelt. Microrheology of random polydisperse foam. In *XIVth International Congress on Rheology*, 2004.

[41] Irvin M Krieger and Thomas J Dougherty. A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, 3(1) :137–152, 1959.

[42] Ronald G Larson. *The structure and rheology of complex fluids*, volume 702. Oxford university press New York, 1999.

[43] I Lesov, S Tcholakova, and N Denkov. Drying of particle-loaded foams for production of porous materials : mechanism and theoretical modeling. *RSC Advances*, 4(2) :811–823, 2014.

[44] TB Lewis and LE Nielsen. Viscosity of dispersed and aggregated suspensions of spheres. *Transactions of the Society of Rheology (1957-1977)*, 12(3) :421–443, 1968.

[45] David R Lide. 2001, crc handbook of chemistry and physics, 2000.

[46] EW Llewellin, HM Mader, and SDR Wilson. The rheology of a bubbly liquid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 458(2020) :987–1016, 2002.

[47] JC Lötters, W Olthuis, PH Veltink, and P Bergveld. The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 7(3) :145, 1997.

[48] Nicolas Louvet, R Höhler, and Olivier Pitois. Capture of particles in soft porous media. *Physical Review E*, 82(4) :041405, 2010.

[49] L Ma and GV Barbosa-Cánovas. Rheological characterization of mayonnaise. part ii : Flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentrations. *Journal of Food Engineering*, 25(3) :409–425, 1995.

[50] C Mabille, V Schmitt, Ph Gorria, F Leal Calderon, V Faye, B Deminiere, and J Bibette. Rheological and shearing conditions for the preparation of monodisperse emulsions. *Langmuir*, 16(2) :422–429, 2000.

[51] Caroline Mabille. *Fragmentation des émulsions dans un écoulement de cisaillement simple.* PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2000.

[52] CW Macosko. *Rheology : Principles, measurements, and applications.* Wiley-VCH, 1994.

[53] F. Mahaut, X. Chateau, P. Coussot, and G. Ovarlez. Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. *Journal of Rheology*, 52 :287, 2008.

[54] Fabien Mahaut. *Comportement rhéologique de suspensions de particules non colloïdales plongées dans des fluides à seuil.* PhD thesis, Paris Est, 2009.

[55] TG Mason, J Bibette, and DA Weitz. Elasticity of compressed emulsions. *Physical review letters*, 75(10) :2051, 1995.

[56] TG Mason, J Bibette, and DA Weitz. Yielding and flow of monodisperse emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(2) :439–448, 1996.

[57] T.G. Mason and DA Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Physical Review Letters*, 74(7) :1250–1253, 1995.

[58] Jan Mewis and Norman J Wagner. *Colloidal suspension rheology.* Cambridge University Press, 2012.

[59] Ma Rosario Rodríguez Niño and JM Rodríguez Patino. Surface tension of bovine serum albumin and tween 20 at the air-aqueous interface. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(10) :1241–1248, 1998.

[60] Guillaume Ovarlez. Rhéologie des pâtes granulaires, 2011.

[61] Guillaume Ovarlez, Quentin Barral, and Philippe Coussot. Three-dimensional jamming and flows of soft glassy materials. *Nature materials*, 9(2) :115–119, 2010.

[62] Guillaume Ovarlez, Fabien Mahaut, François Bertrand, and Xavier Chateau. Flows and heterogeneities with a vane tool : Magnetic resonance imaging measurements. *Journal of Rheology (1978-present)*, 55(2) :197–223, 2011.

[63] JF Palierne. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta*, 29(3) :204–214, 1990.

[64] F Parsi and F Gadala-Maria. Fore-and-aft asymmetry in a concentrated suspension of solid spheres. *Journal of Rheology*, 31(8) :725–732, 1987.

[65] Keyvan Piroird, Élise Lorenceau, and Biance Anne-Laure. Oil repartition in a soap film architecture. *Soft Matter*, 2014.

[66] AJ Poslinski, ME Ryan, RK Gupta, SG Seshadri, and FJ Frechette. Rheological behavior of filled polymeric systems i. yield stress and shear-thinning effects. *Journal of Rheology (1978-present)*, 32(7) :703–735, 1988.

[67] JM Rallison. The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 16(1) :45–66, 1984.

[68] AC Rust and M. Manga. Bubble shapes and orientations in low re simple shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249(2) :476–480, 2002.

[69] AC Rust and M. Manga. Effects of bubble deformation on the viscosity of dilute suspensions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 104(1) :53–63, 2002.

[70] A Sierou and JF Brady. Rheology and microstructure in concentrated noncolloidal suspensions. *Journal of Rheology (1978-present)*, 46(5) :1031–1056, 2002.

[71] Darek Sikorski, Hervé Tabuteau, and John R de Bruyn. Motion and shape of bubbles rising through a yield-stress fluid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 159(1) :10–16, 2009.

[72] TRE Simpson, B Parbhoo, and JL Keddie. The dependence of the rate of crosslinking in poly (dimethyl siloxane) on the thickness of coatings. *Polymer*, 44(17) :4829–4838, 2003.

[73] Itzhak Soroka and Peter J Sereda. Interrelation of hardness, modulus of elasticity, and porosity in various gypsum systems. *Journal of The American Ceramic Society*, 51(6) :337–340, 1968.

[74] Dimitrije Stamenović. A model of foam elasticity based upon the laws of plateau. *Journal of colloid and interface science*, 145(1) :255–259, 1991.

[75] GI Taylor. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 146(858) :501–523, 1934.

[76] N. Thy Linh, L. Ducloué, G. Ovarlez, and X. Chateau. *Overall Properties of a Soft Porous Material : Surface Tension Effects*, chapter 224, pages 1895–1902.

[77] Gregor Trtnik, Franci Kavčič, and Goran Turk. Prediction of concrete strength using ultrasonic pulse velocity and artificial neural networks. *Ultrasonics*, 49(1) :53–60, 2009.

A

Cohérence énergétique entre l'échelle de la suspension et celle du fluide interstitiel

Nous avons vu au chapitre 1 qu'une approche d'homogénéisation permet de relier la contrainte seuil des suspensions de particules dans un fluide à seuil à leur réponse linéaire, par exemple leur module élastique. En suivant Mahaut ([54], citant Chateau), il est possible de démontrer cette relation par une approche énergétique.

On considère une suspension isotrope de particules rigides non colloïdales à une fraction volumique Φ dans un fluide élasto-plastique de module élastique $G'(0)$ et de contrainte seuil $\tau_y(0)$. Lorsque l'on sollicite la suspension dans son domaine élastique en appliquant une déformation Γ, elle stocke la densité d'énergie élastique

$$\mathcal{E}_{macro} = G'(\Phi)\Gamma^2 \tag{A.1}$$

où $G'(\Phi)$ est le module élastique de la suspension.
Les particules étant rigides, elles ne peuvent pas emmagasiner d'énergie, et donc toute l'énergie élastique stockée dans la suspension provient de la déformation du fluide interstitiel. Ce fluide occupe une fraction volumique $1 - \Phi$. On a donc

$$\mathcal{E}_{micro} = \mathcal{E}_{macro} = (1 - \Phi)G'(0)\gamma^2 \tag{A.2}$$

où γ est la déformation locale moyenne dans le fluide. En combinant ces deux équations, on en déduit le lien entre la déformation appliquée à la suspension et la déformation moyenne locale dans le fluide :

$$\frac{\Gamma}{\gamma} = \sqrt{(1 - \Phi)\frac{G'(0)}{G'(\Phi)}} \tag{A.3}$$

La suspension se déforme élastiquement jusqu'à atteindre sa contrainte seuil $\tau_y(\Phi)$ pour la déformation critique Γ_y :

$$\tau_y(\Phi) = G'(\Phi)\Gamma_y \tag{A.4}$$

La suspension atteint sa contrainte seuil lorsque le fluide interstitiel se met à couler. À ce moment, il s'est déformé élastiquement jusqu'à atteindre une déformation γ_y qui est donc sa déformation critique. On a donc :

$$\tau_y(0) = G'(0)\gamma_y \tag{A.5}$$

ce qui nous donne

$$\frac{\tau_y(\Phi)}{\tau_y(0)} = \frac{G'(\Phi)}{G'(0)}\frac{\Gamma_y}{\gamma_y} \tag{A.6}$$

soit, en remplaçant Γ_y/γ_y

$$\frac{\tau_y(\Phi)}{\tau_y(0)} = \sqrt{\frac{G'(\Phi)}{G'(0)}(1-\Phi)} \tag{A.7}$$

B

Granulométrie laser

Comme expliqué précédemment, le fonctionnement du granulomètre laser est basé sur l'interaction entre un faisceau laser et des objets en suspension dans un fluide porteur qui défilent dans ce faisceau. La nature exacte de l'intercation entre la lumière et les gouttes en suspension dépend de la taille des gouttes comparée à la longueur d'onde du laser, ainsi que de la différence d'indice optique entre le fluide porteur et les gouttes. Une série de détecteurs reçoit la lumière provenant des gouttes et l'on calcule ainsi leur distribution de taille à partir de la répartition angulaire de l'intensité lumineuse.

En pratique, le granulomètre que nous avons employé utilise un laser principal ($\lambda = 750$ nm) pour les plus grosses gouttes (taille bien supérieure à λ). Dans ces conditions, la lumière du laser est majoritairement diffractée par les gouttes et leur taille est calculée (via un "modèle optique") dans l'approximation de Fraunhofer. Pour les gouttes plus petites, cette approximation devient fausse, et l'on passe dans un régime dominé par la diffusion de la lumière. Pour des particules sphériques, il existe une solution exacte, la théorie de Mie [6], qui prend en compte à la fois l'intensité diffusée et réfractée. Ce calcul prend comme paramètres les indices optiques (complexes) du fluide porteur et du liquide constituant les gouttes. La distribution de taille calculée est donc particulièrement sensible aux paramètres utilisés pour le modèle optique. En pratique, le granulomètre dispose de sources de lumière à trois longueurs d'onde (450, 600 et 900 nm) et d'une analyse de la polarisation pour obtenir la répartition angulaire de la lumière diffusée qui sera ensuite traitée par la théorie de Mie.

Lors de la mesure de la granulométrie d'une émulsion, il faut se placer dans des conditions telles que l'émulsion soit suffisamment diluée pour éviter la diffusion multiple, mais en quantité suffisante pour augmenter le rapport signal sur bruit. Il faut également que l'émulsion soit bien dispersée de manière à mesurer la taille de gouttes sphériques et individuelles. Pour la plupart des émulsions utilisées, la circulation du fluide porteur suffit à

disperser les gouttes. Enfin, il faut s'assurer que l'émulsion reste stable pendant la durée de la mesure (environ 90 s), et en particulier que les gouttes ne coalescent pas. Pour cela, on ajoute au fluide porteur un peu du tensio-actif utilisé dans la formulation de l'émulsion. La diffusion des petites molécules du fluide porteur additionné de tensio-actif est mesurée au préalable ("blanc"), puis on ajoute la quantité nécessaire d'émulsion.

Une fois la mesure effectuée, il faut établir un modèle optique en spécifiant la valeur des indices optiques du fluide porteur et des gouttes. Pour le fluide porteur (eau), on a $n = 1.33$. Pour les émulsions, n est un nombre complexe, avec par exemple pour l'huile de ricin $n = 1.48 + 0.001i$ dans le spectre visible, et $n = 1.419 + 0.001i$ pour le dodécane ([45]). Pour l'huile silicone, on a [72] :

λ (nm)	n'	n''
750	1.4	0.01
450	1.4	0.01
600	1.4	0.01
900	0.95	0.65

Table B.1 – Indice complexe de l'huile silicone aux longueurs d'onde utilisées par le granulomètre.

Une détermination précise de l'indice complexe des matériaux étudiés est indispensable pour obtenir une granulométrie précise. Pour nos matériaux, on note par exemple que la prise en compte du pic d'absorption de l'huile silicone à 900 nm permet une réelle amélioration du calcul de la distribution de tailles de gouttes puisqu'elle montre qu'un pic secondaire observé dans des très petites tailles (autour de 150 nm) n'est en fait qu'un artefact (voir figure B.1).

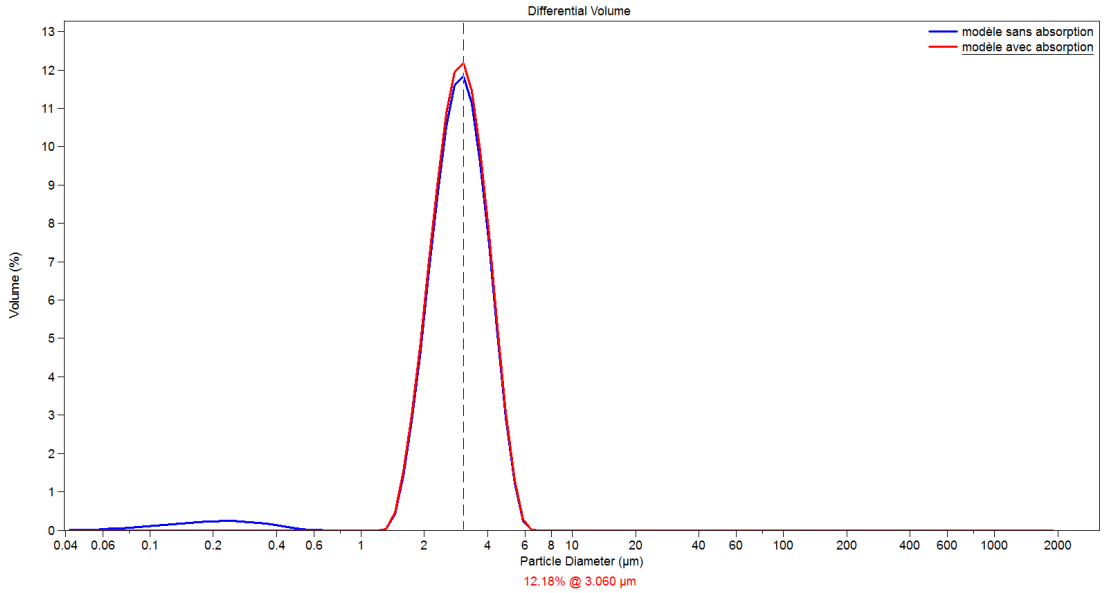


FIGURE B.1 – Granulométrie d'une même émulsion d'huile silicone (silicone 350 mPas, stabilisée par du TTAB), calculée à partir de deux jeux d'indices complexes pour la phase dispersée : en bleu pour un indice indépendant de la longueur d'onde $n = 1.4 + 0.01i$ et en rouge pour l'indice dépendant de la longueur d'onde donné dans le tableau B.1.

C

Compléments expérimentaux

A - Mesures de tension de surface dynamique

Nous avons effectué (au moyen d'un tensiomètre Teclis Tracker) des mesures de tension de surface dynamique pour certaines de nos solutions moussantes, en faisant osciller le volume d'une bulle formée dans un réservoir de solution. Le profil de la bulle est ajusté en temps réel pour en déduire l'évolution temporelle de la tension de surface.

Nos tensio-actifs "usuels" (TTAB, SDS, Tween) sont connus pour diffuser rapidement entre le volume de la solution et l'interface, ce qui est attendu étant donné leur petite taille. Nous avons vérifié sur l'exemple d'une solution de TTAB dans un mélange eau/glycérol (30% en masse de glycérol) que l'interface s'équilibre rapidement lors d'une variation de surface : on observe sur la réponse temporelle de cette solution (figure C.1) que la tension de surface est constante, alors que le volume de la bulle oscille à la fréquence d'1 Hz.

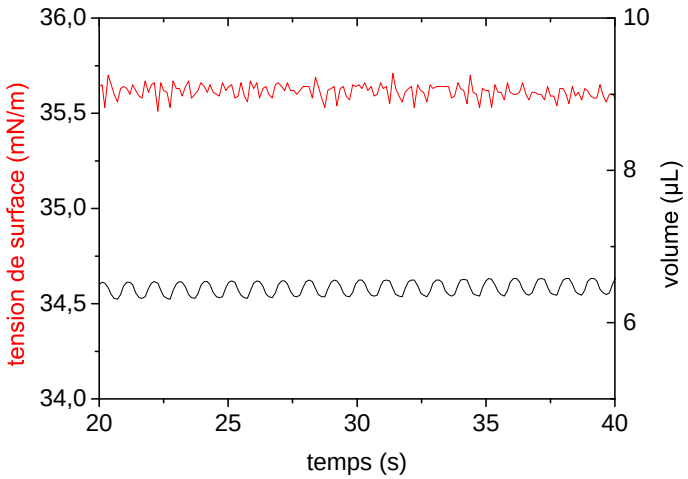


FIGURE C.1 – Tension de surface et volume au cours du temps d'une bulle formée dans une solution de TTAB dans un mélange eau/glycérol et soumise à une variation sinusoïdale de volume à la fréquence de 1 Hz.

Au contraire, la réponse d'une bulle formée dans la solution de Forafac et soumise à une oscillation de volume à la fréquence de 0.1 Hz est très différente : on voit sur la figure C.2 que la tension de surface oscille à la même fréquence que le volume de la bulle.

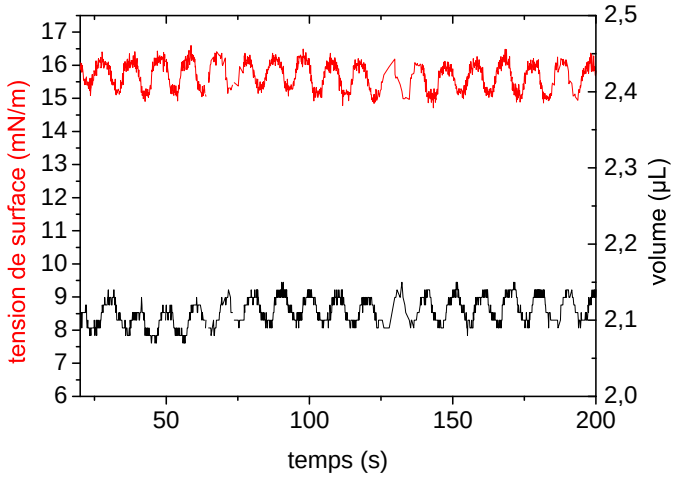


FIGURE C.2 – Tension de surface et volume au cours du temps d'une bulle formée dans une solution de Forafac et soumise à une variation sinusoïdale de volume à la fréquence de 0.1 Hz.

Le Forafac est donc a priori un tensio-actif dont la cinétique d'adsorption à l'interface est lente : il est dit "rigide". Cependant, la valeur de la tension de surface mesurée à l'équilibre semble décrire correctement les données que nous avons obtenues lors des mesures de

module élastique réalisées à 1 Hz.

B - Table des paramètres utilisés pour l'injection bulle à bulle

Nous avons montré sur la figure 2.13 un dispositif permettant d'injecter de grosses bulles dans une émulsion. L'injection de grosses bulles directement dans l'émulsion nécessite pour contrôler à la fois la fraction volumique ϕ en gaz et le rayon R des bulles de choisir pour chaque ϕ un triplet (débit de gaz, débit d'émulsion, diamètre interne du tuyau) qui permette de satisfaire les deux contraintes, sur ϕ et R. Le tableau suivant récapitule les valeurs des paramètres que nous avons utilisés :

ϕ (%)	débit gaz (mL/min)	débit émulsion (mL/min)	diamètre tuyau (mm)	R (mm)
10	1.10	10.00	3	1.05
25	1.3	4.00	2.5	1.02
35	1.92	3.56	2	0.90
47	1.8	2.00	2	1.00

Table C.1

C - Mélange piranha

Le mélange piranha permet de nettoyer des surfaces en verre en retirant d'éventuels résidus organiques. C'est un mélange de 30% volumique de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 à 30%) et de 70% volumique d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 à 98%). Pour réaliser la réaction, on verse lentement le peroxyde dans l'acide sulfurique. Il se forme un oxydant puissant, accompagné d'un dégagement gazeux (le mélange bout). On verse alors les billes à nettoyer dans le mélange réactif. L'effervescence provoquée par la réaction permet de brasser les billes et évite leur sédimentation. Les billes sont laissées environ deux heures dans le mélange réactif, puis elles sont tamisées et rincées à l'eau distillée pour ramener la solution à pH neutre. On les sèche ensuite à l'étuve.

D

Influence du bruit sur la mesure du module visqueux

La présence de bruit dans les oscillations en contrainte et en déformation peut conduire au calcul erroné d'un module visqueux G'' important, même en l'absence de déphasage réel entre les deux signaux. Pour le montrer, on génère numériquement des signaux sinusoïdaux de déphasage connu, auxquels on superpose un bruit blanc, et l'on analyse ce signal par transformée de Fourier pour calculer le module complexe (ou de manière équivalente l'amplitude et le déphasage) de la sinusoïde bruitée. Le signal sinusoïdal sans bruit est généré à 1 Hz sur 100 périodes, avec une amplitude unitaire et un pas de temps de 10^{-3}.

On valide d'abord la procédure en analysant un signal de déphasage 0.5rad ($\cos(2\pi t + 0.5)$), avec un bruit nul. L'allure du signal est représentée sur la figure D.1. L'amplitude et

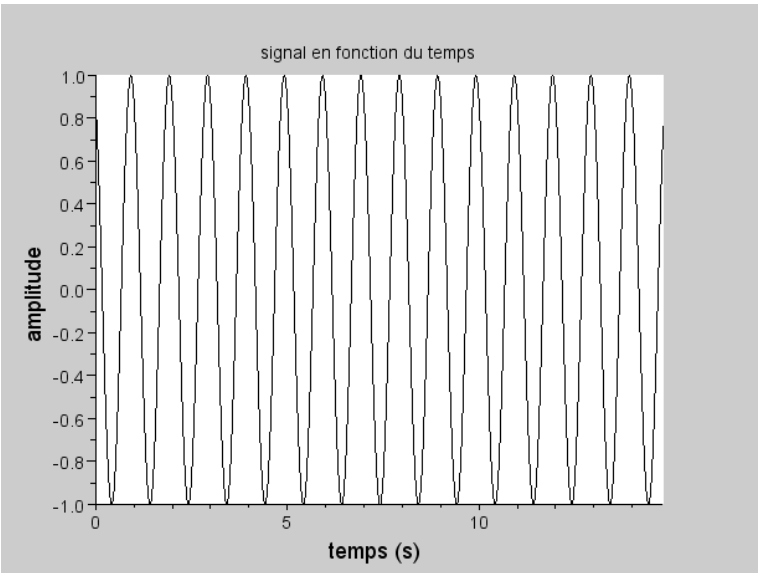


FIGURE D.1 – Signal sinusoïdal non bruité, déphasé de 0.5 rad. Il n'est tracé que sur 10 périodes environ pour faciliter la visualisation.

le déphasage calculés sur une période de ce signal sont tracés sur la figure D.2. L'amplitude

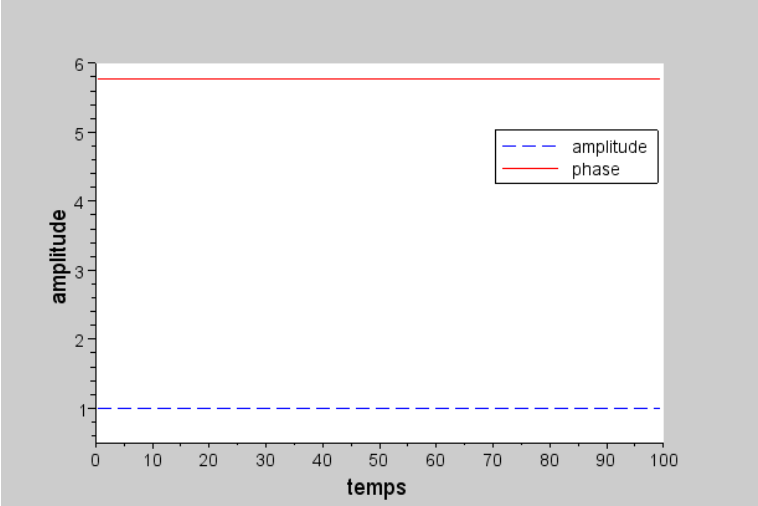


FIGURE D.2 – Amplitude et déphasage calculés sur une période du signal non bruité. L'axe des ordonnées est commun aux deux grandeurs.

vaut presque 1, et le déphasage vaut 5.7815, ce qui est très proche de la valeur attendue ($2\pi - 0.5 = 5.7831$) et se rapproche de cette valeur lorsque le pas utilisé pour générer le signal diminue. Si l'on considère le signal $\cos(2\pi t + 0.5)$ comme la réponse en contrainte d'un matériau fictif soumis à une perturbation $\cos(2\pi t)$ en déformation, on peut calculer les modules élastique et visqueux correspondant à cette réponse, qui sont tracés sur la figure D.3.

Pour étudier l'influence du bruit, on génère ensuite un signal similaire au précédent mais de déphasage nul. Les modules calculés pour ce signal valent $G' = 0.9999989$ et $G'' = 0.003015$. L'écart à $(G' = 1, G'' = 0)$ est là encore dû à la précision numérique et diminue lorsque l'on diminue le pas de calcul.

On ajoute maintenant à ce signal de phase nul un bruit blanc gaussien d'amplitude 0.1. Ce signal est tracé sur la figure D.4. Les modules G', G'' en fonction du temps, calculés sur 1 période du signal sont tracés sur la figure D.5. En moyenne, on trouve $G' = 0.995546$ et $G'' = 0.086537$ pour ce signal pourtant de phase nulle. Cette valeur pour G'' est bien supérieure à l'erreur numérique estimée précédemment sur le signal non bruité. Le bruit conduit au calcul par la transformée de Fourier d'un module visqueux qui vaut presque 10% du module élastique. Pour une mesure de modules visco-élastiques sur un matériau réel, la pertinence du module G'' mesuré n'est donc pas assurée, même lorsque son amplitude semble non négligeable.

Pour limiter l'effet de ce bruit, on peut augmenter le nombre de périodes utilisées pour

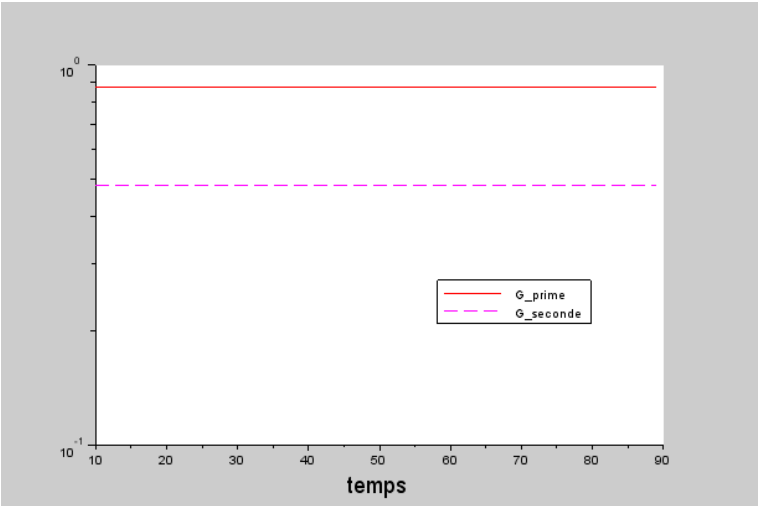


FIGURE D.3 – Module élastique et visqueux du signal déphasé non bruité : G'=0.8763 et G"=0.4817.

le calcul des modules. Avec notre algorithme, l'amélioration observée est légère, peut-être à cause d'effets statistiques : chaque distribution de bruit est générée aléatoirement. On ne mesure donc pas strictement les mêmes modules en appliquant la même méthode de calcul à deux signaux générés à la suite. La valeur moyenne des modules calculée sur toute la durée du signal est d'autant moins dispersée que le signal est long. En effectuant la transformée de Fourier sur un plus grand nombre de périodes, on s'attend à mieux moyenner l'effet du bruit. Cependant, nous n'avons pas obtenu d'amélioration significative lors de nos tests d'oscillations simulées, peut-être à cause d'un manque de statistique.

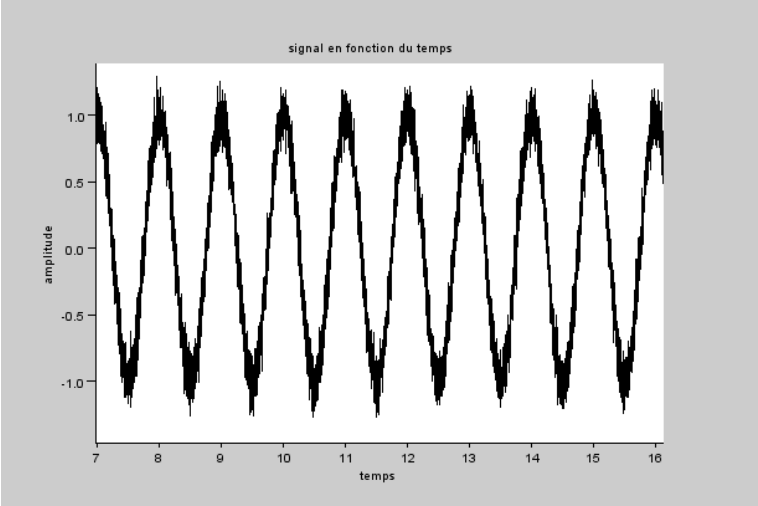


FIGURE D.4 – Signal sinusoïdal bruité, non déphasé. Comme précedemment, le signal est généré sur 100 périodes mais n'est tracé que sur quelques périodes pour faciliter la visualisation.

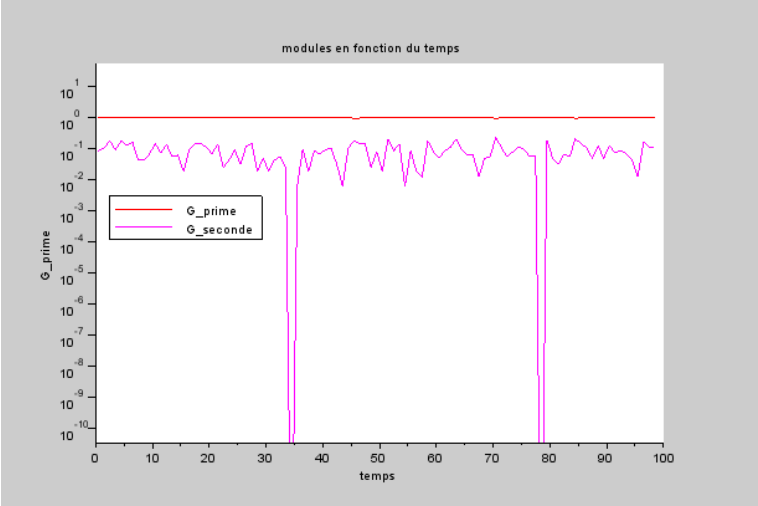


FIGURE D.5 – Module élastique et visqueux du signal non déphasé bruité.

Soft Matter

PAPER

Coupling of elasticity to capillarity in soft aerated materials

Cite this: *Soft Matter*, 2014, **10**, 5093

Lucie Ducloué,* Olivier Pitois, Julie Goyon, Xavier Chateau and Guillaume Ovarlez

Received 24th January 2014
Accepted 28th April 2014

DOI: 10.1039/c4sm00200h

www.rsc.org/softmatter

We study the elastic properties of soft solids containing air bubbles. Contrary to standard porous materials, the softness of the matrix allows for a coupling of the matrix elasticity to surface tension forces acting on the bubble surface. Thanks to appropriate experiments on model systems, we demonstrate how the elastic response of the soft porous solid is governed by two dimensionless parameters: the gas volume fraction and a capillary number comparing the elasticity of the matrix with the stiffness of the bubbles. Furthermore, we show that our experimental results are accurately predicted by computations of the shear modulus through a micro-mechanical approach.

1 Introduction

Complex systems of a dispersed phase in a solid matrix can behave very differently from one of their components taken alone. Their broad range of properties explains that examples of dispersions such as composites[1] or porous media[2] are widespread in the industry. In all dispersions, interfacial forces can appear at the boundary between the dispersed phase and the continuous matrix. A coupling of surface tension forces to the bulk elasticity of a solid has been evidenced in soft systems like biological tissues,[3] or through the deformation of soft substrates like polymers at the contact line with a drop resting on the solid,[4] which has been modeled by recent theoretical and numerical work on elasto-capillary phenomena.[5] Understanding the coupling of bubble mechanics to the matrix elasticity is also essential for cavitation rheology techniques[6,7] and for the stability of bubbles in complex fluids.[8,9] Capillary forces also affect the overall mechanical properties of nanoporous media.[10] For larger pores, because of the hardness of the matrix in usual porous media, the influence of interfacial effects on the overall properties of the saturated material is negligible.[11] Dispersions in softer materials could allow for observable coupling of interfacial forces to the bulk elasticity of the solid at larger scales than the nanometer. Many dense suspensions[12] of geological interest, like muds, or with industrial applications, like fresh concrete or emulsions, behave as soft elastic solids below a critical level of stress.[13] To study the role of surface tension forces in soft elastic materials, we investigate the elastic behaviour of dispersions of bubbles in concentrated emulsions. Those aerated emulsions, which have applications in the food[14] and cosmetic[15] industries, have been the subject of rheological and stability studies.[16–18] However, their overall elastic properties have not yet been studied in detail.

In dispersions of bubbles in a soft material, coupling between the elasticity of the matrix and capillary effects is expected to occur through bubble deformation. The elastic deformation of the matrix tends to deform the bubbles and surface tension forces will thus act to minimize the area of the bubble by maintaining a spherical shape. The limit case of negligible surface tension forces is a soft porous medium. Theoretical work shows that adding holes in a solid softens it.[11] In the limit case of predominant surface tension forces compared to the matrix elasticity, a bubble should no longer be deformable and should behave as a rigid inclusion with no shear stiffness. Experimental and theoretical studies have shown that rigid beads in a soft solid strengthen the solid.[19] The case of rigid bubbles is similar except for the boundary conditions, changed from no-slip for beads to full-slip for bubbles. Theoretical models in the dilute limit predict a strengthening of the dispersion when adding rigid bubbles.[11] Between those two limit cases, more work is needed to investigate the elastic response of the soft aerated solid. In this work, we restrain to the range of gas volume fraction $\phi < 50\%$, so that we do not consider foams of those materials, in which the bubbles are deformed by geometrical constraints. We design model systems and appropriate experimental methods that allow us to measure the shear modulus of dispersions of monodisperse bubbles embedded in a medium of chosen elasticity. We then extract the key parameters governing the overall elastic response of the systems, and compare our experimental results to estimates of the elastic modulus through a micro-mechanical approach.

2 Experimental aspects

The dispersion matrices we choose are concentrated oil in water emulsions of shear moduli ranging from 100 to 1000 Pa. Concentrated emulsions behave as soft elastic solids for

Laboratoire Navier (UMR CNRS 8205), Université Paris-Est, 77420 Champs-sur-Marne, France. E-mail: lucie.ducloue@ifsttar.fr

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2014

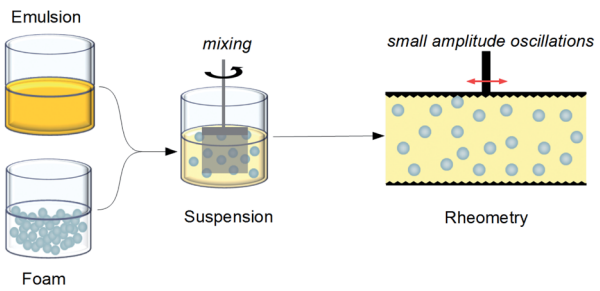


Fig. 1 Schematic of the experimental protocol (bubbles not to scale). A concentrated emulsion is mixed with a monodisperse foam to obtain a dispersion of monodisperse bubbles in a yield stress fluid. The elastic modulus of the dispersion is then measured by applying small amplitude oscillations.

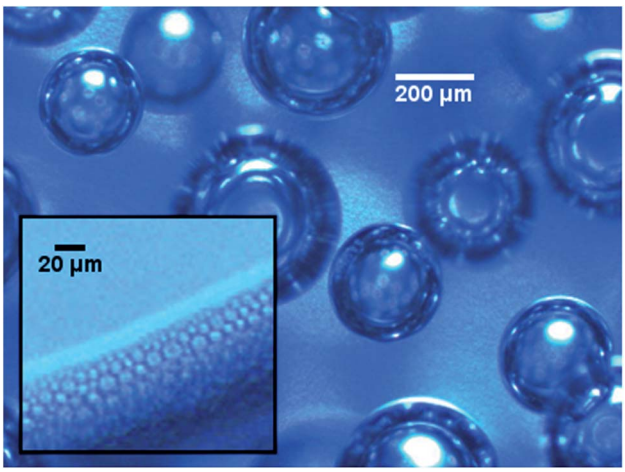


Fig. 2 Microphotograph of a dispersion of monodisperse bubbles ($R = 200$ μm) in emulsion (2). The image is taken in the bulk of a sample of the material deposited on a glass slide. The emulsion is transparent, allowing for the visualisation of in-depth bubbles that thus do not have the same apparent radius. Inset: close-up of droplets of emulsion (2) at the interface with a bubble on the surface of the glass.

stresses well below their yield stress.[20] The emulsions were produced with a patented Couette emulsifier.[21,22] Unless otherwise indicated, the radius of the droplets measured by laser granulometry is around 1 to 2 μm (the polydispersity is around 20%), which, at the considered gas volume fractions, should ensure that there is scale separation between the drops and the bubbles, and consequently validate the use of the emulsion as an elastic continuous medium embedding the bubbles.[23] In all the systems, the yield stress of the emulsion is high enough to ensure that no bubble rise occurs at rest or during measurements.[24] Most dispersions are prepared by gently mixing the emulsion with a separately produced monodisperse foam. A schematic of the experimental protocol is presented in Fig. 1. The foams are obtained by blowing nitrogen plus a small amount of perfluorohexane (C_6F_{14}) through a porous glass frit or through needles; we are able to produce nearly monodisperse foams with average bubble radii R_b ranging from 40 μm to 800 μm. The bubble size is measured by image analysis on a foam sample squeezed between two glass slides separated by spacers of known thickness. Coarsening is strongly reduced by the presence of C_6F_{14},[25] meaning that the bubble size is stable during measurements. The continuous phase of the foam is the same as the one in the emulsion, ensuring that mixing is easy and does not induce any chemical effect on the dispersions. The mixing with the foam adds a small amount of continuous phase to the emulsion. To ensure that, for a series of experiments at different gas volume fractions in a given emulsion, the elastic modulus of the matrix in the dispersions remains the same, we added controlled amounts of pure continuous phase in order to reach the same oil volume fraction in the emulsion.[17,18] An example of a dispersion of bubbles in an emulsion is shown in Fig. 2. The composition of all the tested emulsions is indicated in Table 1, and illustrates the variety of chemical compositions, surface tensions and elastic properties of the matrix that were used to perform the study. Surface tension measurements have been performed with a Teclis Tracker tensiometer, using either a pendant drop or a rising bubble method. All the experiments are performed at 25 °C.

The shear modulus of the dispersions is measured using a control stress rheometer by imposing small amplitude oscillations at a frequency of typically 1 Hz. The oscillatory stress is chosen to be well below the yield stress of the systems, so that the oscillations are performed in the linear elastic regime of each material. At this frequency, the loss modulus of the systems is negligible. The geometry used to perform the rheometrical measurements is chosen according to the bubble size: for $R_b \leq 50$ μm, the material is sheared between parallel plates (radius $R = 25$ mm; gap $h = 2.5$ mm). The planes are serrated to prevent slippage of the dispersion.[12] Dispersions containing bigger bubbles require a larger thickness of the sheared

Table 1 Synthetic description of all the emulsions used as matrices in the bubble dispersions: nature and volume fraction of the oil dispersed phase, composition of the aqueous continuous phase (including the surfactant) and relevant physical constants for the determination of the capillary number: elastic modulus of the matrix, and surface tension between air and the continuous phase. The composition given is the one of the matrices actually embedding the bubbles

	Oil – vol fraction	Continuous phase	$G'(0)$ (Pa)	γ (mN m^{-1})
Emulsion (1a)	Silicon (V20, Chimie Plus) – 75%	Forafac® (Dupont™) 4 wt% in water	230	15.5 ± 0.1
Emulsion (1b)	Silicon (V20, Chimie Plus) – 73%	Forafac® (Dupont™) 4 wt% in water	163	15.5 ± 0.1
Emulsion (2)	Silicon (V350, Chimie Plus) – 79%	TTAB (Alpha–Aesar) 3 wt% in water/glycerol 50/50 w/w	650	35.5 ± 0.1
Emulsion (3)	Dodecane (Acros organics) – 73%	SDS (Sigma) 2.7 wt% in water	285	36 ± 1
Emulsion (4)	Silicon (V350, Chimie Plus) – 70%	TTAB (Alpha–Aesar) 3 wt% in water/glycerol 36/64 w/w	799	35 ± 1

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2014

material and are studied in Couette-like devices: for 50 μm < R_b < 800 μm, we use a vane in cup (exceptionally a serrated bob in cup) geometry (inner radius R_i = 12.5 mm; outer radius R_o = 18 mm), and for $R_b \geq$ 800 μm, we use vane in cup geometries (either R_i = 12.5 mm and R_o = 25 mm or R_i = 22.5 mm and R_o = 45 mm).

3 Results

3.1 Control parameters

We first investigate the influence of the experimental parameters that can easily be tuned in our systems. We start by studying the dependence of the elasticity on the bubble radius R_b by preparing dispersions of various bubble radii in the same emulsion. In a first series of experiments, we add bubbles of R_b = (50 ± 10) μm (10 μm being the width of the volume-weighed bubble radius distribution) at various gas volume fractions ϕ in emulsion (3) (see Table 1 for details). Those bubbles are slightly more polydisperse than is generally used for this study, because of the foam production technique. The shear modulus $G'(\phi)$ of the dispersions is measured to be slightly decreasing with ϕ. This result is reported in dimensionless quantities $\hat{G}(\phi) = G'(\phi)/G'(0)$ as a function of ϕ as shown in Fig. 3. We then prepare dispersions of larger bubbles in emulsion (3): a series with R_b = (143 ± 17) μm and another one with R_b = (800 ± 40) μm. The results for $\hat{G}(\phi)$ are also shown in Fig. 3. The measurements show that the larger the bubbles, the softer the dispersion. This result can be understood as a manifestation of a simple physical effect, as has already been evidenced in ref. 18 (see also ref. 26 and 27 for the effect of bubble deformation on the viscosity of bubbly Newtonian fluids), that the interfacial energy to volume ratio is lower in larger bubbles, resulting in least bubble resistance to deformation.

We keep the bubble size constant, and vary the elastic modulus of the matrix; we prepare dispersions of R_b = 143 μm bubbles in emulsion (3) and of R_b = (150 ± 10) μm bubbles in emulsion (4) (see Table 1). In the two series of experiments, the bubble sizes are close and the surface tension is similar, but $G'(0)$ is almost three times higher in emulsion (4). $\hat{G}(\phi)$ is plotted for both systems in the inset shown in Fig. 3. As observed on the previous suspensions, $\hat{G}(\phi)$ is a decreasing function of ϕ, and this decrease is all the stronger as $G'(0)$ is high. To quantify the competition between the matrix elasticity and the bubble resistance to deformation, we introduced a capillary number,

$$Ca = \frac{G'(0)}{2\gamma/R_b} \tag{1}$$

which compares the shear modulus of the dispersion medium and the interfacial stress scale which is the capillary pressure in the bubbles. This dimensionless number scales as the reciprocal of the elasto-capillary number and has been defined for instance in ref. 5 for a similar geometry and derived from an energetic argument.

The use of our model experimental systems allows us to vary independently the three physical parameters that influence Ca. To quantify the relevance of Ca on the overall elastic response of the dispersion at a given ϕ, we can thus perform two series of experiments with close R_b, but with a very different capillary pressure because of a very different surface tension, and we adjust the elastic modulus in one of the emulsions so that Ca is similar in both systems. The two experimental systems are as follow: the first one is dispersions of R_b = 143 μm of radius bubbles in emulsion (3), which leads to Ca = 0.57 ± 0.08, and the second one is dispersions of (129 ± 10) μm of radius bubbles in emulsion (1b) for which Ca = 0.70 ± 0.08. We

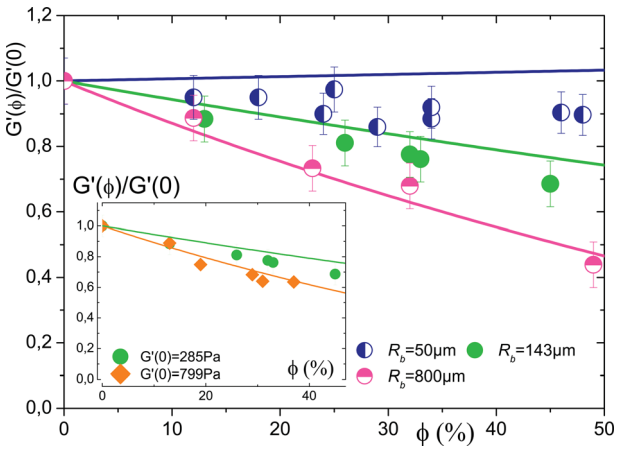


Fig. 3 Dimensionless elastic modulus $\hat{G}$ as a function of the gas volume fraction ϕ for dispersions with three different bubble radii R_b in emulsion (3) [see legend]. The full lines are the computed $\hat{G}_{homog}(\phi)$ for Ca = 0.23 (dark blue), Ca = 0.57 (green) and Ca = 3.2 (pink); experimentally measured Ca: 0.23 ± 0.05, 0.57 ± 0.08, 3.2 ± 0.4. Inset: $\hat{G}$ as a function of ϕ for dispersions of $R_b \approx$ 150 μm in ● emulsion (3) and ♦ emulsion (4). The full lines are the computed $\hat{G}_{homog}(\phi)$ for Ca = 0.57 (green) and Ca = 1.65 (orange); experimentally measured Ca: 0.57 ± 0.08 and 1.65 ± 0.15.

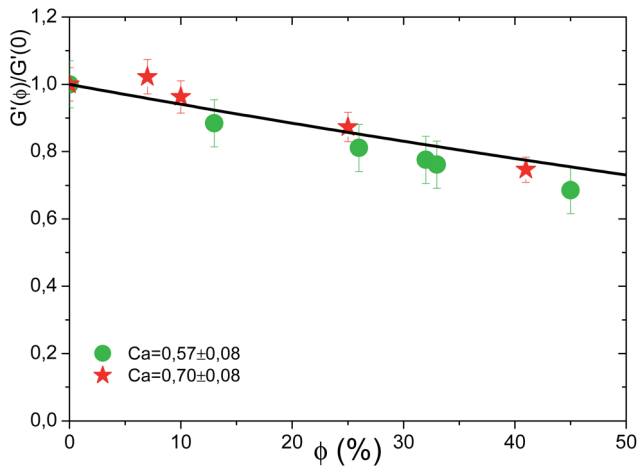


Fig. 4 Effect of a change in the surface tension: dimensionless elastic modulus $\hat{G}$ as a function of ϕ for dispersions of ● R_b = 143 μm bubbles in emulsion (3) and ★ R_b = 129 μm bubbles in emulsion (1b). The surface tension is much lower in emulsion (1b), but $G'(0)$ has been chosen to get close values for Ca in both systems. The experimentally measured Ca are 0.57 ± 0.08 and 0.70 ± 0.08. The full line is the computed $\hat{G}_{homog}(\phi, Ca)$ at Ca = 0.63, which is compatible with both systems, given the experimental precision on the value of Ca.

observed that the measured values of $\hat{G}(\phi, Ca)$ are very close, as can be seen in Fig. 4. The value of Ca unequivocally determines the elastic behaviour of the dispersion at a given ϕ.

3.2 Limit cases for *Ca*

We now investigate the limit value of $Ca \to \infty$, for which surface tension forces are negligible and the bubbles can be assimilated to voids in the matrix. This is the case in usual porous materials. We design a system in which surface tension effects are bound to be poor; we indeed include the biggest bubbles of this study, of radius (1 ± 0.1) mm, in emulsion (2), which has a high elastic modulus (see Table 1). Note that for this system the bubbles are injected directly in the emulsion in a tee-junction in a milli-fluidic device. As before, we measure the elastic modulus of the dispersion at various ϕ. The experimental data points for the dimensionless modulus $\hat{G}(\phi)$ are shown in Fig. 5, and compared to the dilute limit for dispersions of holes in an elastic medium, which can be analytically computed:[11] $\hat{G}(\phi, Ca \to \infty) = 1 - \frac{5}{3}\phi$. We observe that $\hat{G}$ is a decreasing function of ϕ, and that for a low gas volume fraction the measured $\hat{G}$ is close to the dilute limit. The exact value of Ca in this system is 9.0 ± 1.2 and this result shows that the theoretical dilute limit for spherical holes in an elastic medium is already a good estimate of $\hat{G}(\phi \to 0, Ca)$ at $Ca \sim 10$.

The limit case of $Ca \to 0$ also leads to simplification: the bubbles are stiff compared to the matrix and the dispersion is made of rigid spheres with a full slip boundary condition in an elastic medium. The theoretical dilute limit can be computed[11] as $\hat{G}(\phi, Ca = 0) = 1 + \phi$ and is shown in Fig. 5. An experimental validation of this limit with our systems may be biased, because increasing the capillary pressure would mean reducing R_b, and we might no longer assume scale separation between the bubbles and the oil droplets. As our experimental systems are not suited to perform experiments at small capillary numbers, more work would be needed to design suitable model materials to investigate this limit.

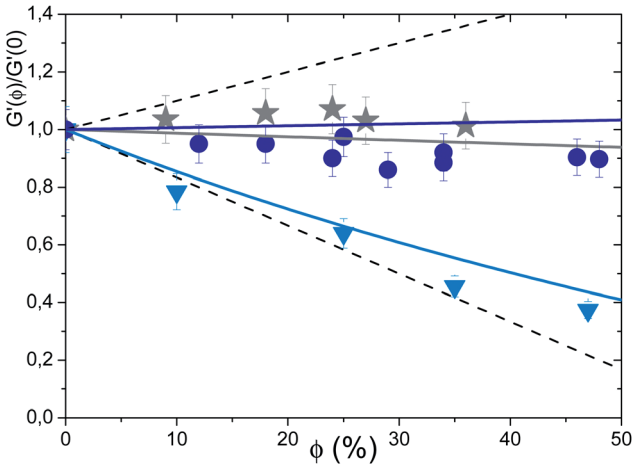


Fig. 5 Remarkable values of Ca: $Ca \to \infty$: $\hat{G}(\phi)$ for dispersions of ▼ $R_b = 1$ mm bubbles in emulsion (2). The full line is the computed $\hat{G}_{homog}(\phi, Ca)$ at $Ca = 9.0$ (light blue); experimentally measured Ca: 9.0 ± 1.2. $Ca \approx 0.25$: dimensionless elastic modulus $\hat{G}$ for dispersions of ● $R_b = 50$ μm bubbles in emulsion (3) and ★ $R_b = 41$ μm in emulsion (1a). The full lines are the computed $\hat{G}_{homog}(\phi, Ca)$ at $Ca = 0.23$ (dark blue) and $Ca = 0.30$ (grey); experimentally measured Ca: 0.23 ± 0.05, 0.30 ± 0.05. The dashed lines are the dilute limits for rigid (top) and fully deformable (bottom) spheres, with a full slip boundary condition.

From $Ca \to 0$ to $Ca \to \infty$, $\hat{G}(\phi, Ca)$ turns from an increasing to a decreasing function of ϕ. Between these two extreme values, we have observed on the dispersion of the smallest bubbles in emulsion (3), as has already been shown in Fig. 3, that $G'(\phi)$ has little variation with ϕ and is comparable to $G'(0)$. The capillary number in this system is $Ca = 0.23 \pm 0.05$. To further check the peculiarity of this value of Ca, we prepare another dispersion of small bubbles $R_b = (41 \pm 5)$ μm in emulsion (1a) (see Table 1), with a close capillary number: $Ca = 0.30 \pm 0.05$. $\hat{G}(\phi, Ca)$ for both dispersions of small bubbles is shown in Fig. 5. We observe that in both systems, $\hat{G}(\phi, Ca)$ exhibits little dependence on the gas volume fraction, and is of order 1. The non-perturbative effect of bubble addition in the matrix can be seen as an experimental validation of previous micro-mechanical calculations[28,29] which have shown that a spherical bubble of radius R_b and surface tension γ in an elastic medium can be described as an equivalent elastic sphere of radius R_b and no surface tension. This has been shown to result mostly from the work of the capillary pressure when the bubble is deformed under a strain ε (ref. 28), leading to an increase of energy that scales as $\gamma\varepsilon^2$, which is analogous to an elastic energy. If the equivalent elasticity of the sphere is equal to that of the matrix, the bubbles are non-perturbative and $\hat{G}(\phi) = 1$.

3.3 Micro-mechanical approach

The equivalence of a bubble in an elastic medium and an elastic sphere in that medium can be quantified through a micro-mechanical approach; the equivalent elasticity of a bubble in a matrix $G'(0)$ can be written as a function of $G'(0)$ and Ca:[28,29]

$$G^{eq} = G'(0)\frac{8}{3 + 20Ca} \tag{2}$$

with Ca defined in eqn (1). The expression of G^{eq} shows that Ca introduced above does not actually compare the equivalent elasticity of the bubble with that of the matrix. This explains why the overall elasticity of the dispersion is unperturbed by the presence of the bubbles for a somewhat unnatural value of Ca around 0.2 to 0.3, which can be understood due to the computation of G^{eq}: $G^{eq} = G'(0)$ for $Ca = 1/4$. Relying on the equivalent elastic sphere model for a bubble, a micro-mechanical approach allows us to compute the overall elastic properties of the dispersions at finite Ca. The overall elasticity of a composite material made of elastic spheres in a matrix of another elastic material in the semi-dilute limit can be computed as a function of Ca and ϕ, in the framework of the Mori–Tanaka scheme:[28,29]

$$\hat{G}_{homog}(\phi, Ca) = 1 - \frac{\phi(4Ca - 1)}{1 + \frac{12}{5}Ca - \frac{2}{5}\phi(1 - 4Ca)} \tag{3}$$

Note that this expression is compatible with the previously discussed limits of $Ca \to \infty$, $Ca \to 0$ and $Ca = 1/4$. Predictions

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2014

of the model for $\hat{G}(\phi, Ca)$ at the experimentally measured Ca are plotted as full coloured lines shown in Fig. 3–5. A comparison of $\hat{G}_{homog}(\phi, Ca)$ with $\hat{G}(\phi, Ca)$ for all the systems we used, at all tested gas volume fractions is presented in Fig. 6. Experimental measurements and computations are generally in good agreement all over the range of systems we investigated.

As we have seen that the two dimensionless parameters Ca and ϕ are enough to understand and predict the elasticity of the dispersions, we now plot $\hat{G}(\phi, Ca)$ as a function of Ca, for 4 values of ϕ, as shown in Fig. 7. As can be noticed from the graphs 3 to 5, the achieved values of ϕ are different for all tested systems. To be able to plot $\hat{G}(\phi, Ca)$ at a given ϕ, we interpolate the experimental data at the exact values of ϕ used for plotting as shown in Fig. 7. The full lines are computations of $\hat{G}_{homog}(\phi, Ca)$. As expected, $\hat{G}(\phi, Ca)$ is a decreasing function of Ca; higher values of Ca correspond to more deformable bubbles that lower the overall elastic modulus of the dispersions. The non-perturbative effect of the bubbles for $Ca = 1/4$ is evidenced by the crossing of $\hat{G}_{homog}(\phi, Ca)$ at 1 for $Ca = 0.25$, whatever the gas volume fraction. Below this value, the increase of $\hat{G}_{homog}(\phi, Ca)$ is consistent with previously discussed theoretical limits, but could not be investigated with our experimental systems. The series of data points at $Ca = 0.23 \pm 0.05$ does not fit in the increasing $\hat{G}_{homog}(\phi, Ca)$ regime, perhaps because of broader polydispersity; indeed, the uncertainty on the value of Ca mainly arises from the width of the bubble radius distribution and the value of Ca for the largest bubbles in this system is for instance higher than 0.25. A model computing $\hat{G}_{homog}(\phi, Ca)$ as a function of the whole measured distribution of radii may better represent the experimental data and remains to be developed.

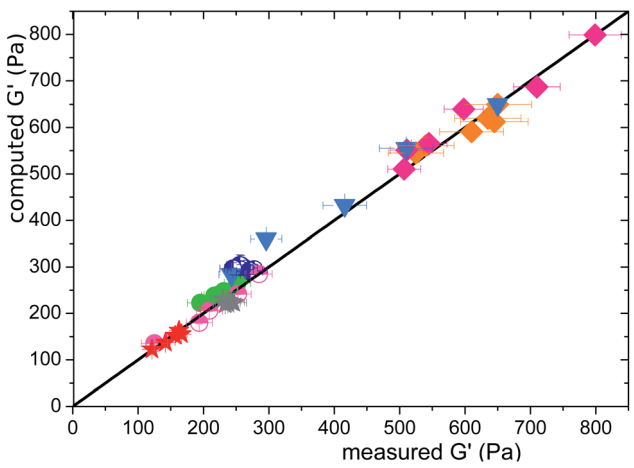


Fig. 6 Consistency between G' and G'_{homog} for all tested systems. ★: emulsion (1), ▼: emulsion (2), ●: emulsion (3), ◆: emulsion (4).

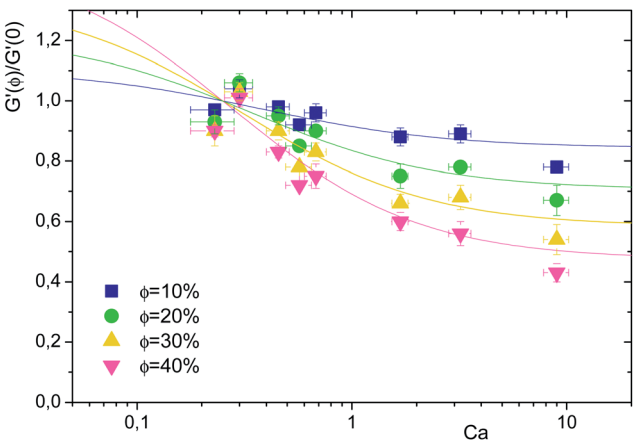


Fig. 7 Dimensionless elastic modulus $\hat{G}$ as a function of Ca for four different values of the gas volume fraction. The dots are interpolated experimental data points, the full lines are $\hat{G}_{homog}(\phi, Ca)$.

4 Conclusions

This experimental study on model materials shows that the overall elasticity of dispersions of monodisperse bubbles in a soft elastic medium is governed by only two parameters: the gas volume fraction and a capillary number which compares the matrix elasticity with the bubble capillary stress. The generality of this result is experimentally demonstrated by the consistency of data on various systems, and is enhanced by the good agreement of the experimental data with micro-mechanical estimates of the shear modulus, even if the case $Ca < 1/4$ is still to be studied. A new model system remains to be designed to achieve this goal. Because the physical mechanisms evidenced by our work are not material-specific, the dependence of $\hat{G}$ on ϕ and Ca determined for macroscopic bubbles in model systems should still hold for a broader class of elastic materials containing air bubbles, for instance nanoporous media. Besides, the quantitative agreement between micro-mechanical estimates and measurements allows us to make predictions for the elastic modulus of a bubbly solid, and bubble addition could thus be a means of finely tuning material elasticity without modifying the composition of the matrix.

Understanding the coupling of many bubbles in an elastic medium could also give insights into the mechanical behaviour of soft solids like polymers undergoing multiple cavitation. Further refinements in the micro-mechanical computations, especially taking polydispersity into account, could allow for better representation of some of the data we presented, but also prove useful for the long time evolution of our systems; at longer time scales than investigated for the present study, bubble ripening is indeed expected to occur. This will probably affect the evolution of the shear modulus with time, and this evolution could perhaps be followed to derive the kinetics of bubble ripening.

Acknowledgements

Financial support from Saint-Gobain Recherche (Aubervilliers, France) is acknowledged.

References

1 F. L. Matthews and R. D. Rawlings, *Composite materials: engineering and science*, Woodhead Publishing, 1999.

2 O. Coussy, *Mechanics and physics of porous solids*, John Wiley & Sons, 2011.
3 J. A. Clements, R. F. Hustead, R. P. Johnson and I. Gribetz, *J. Appl. Physiol.*, 1961, **16**, 444–450.
4 R. Pericet-Cámara, A. Best, H.-J. Butt and E. Bonaccurso, *Langmuir*, 2008, **24**, 10565–10568.
5 D. L. Henann and K. Bertoldi, *Soft Matter*, 2014, **10**, 709–717.
6 J. Cui, C. H. Lee, A. Delbos, J. J. McManus and A. J. Crosby, *Soft Matter*, 2011, **7**, 7827–7831.
7 A. Delbos, J. Cui, S. Fakhouri and A. J. Crosby, *Soft Matter*, 2012, **8**, 8204–8208.
8 M. Fyrillas, W. Kloek, T. van Vliet and J. Mellema, *Langmuir*, 2000, **16**, 1014–1019.
9 W. Kloek, T. van Vliet and M. Meinders, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **237**, 158–166.
10 H. Duan, J. Wang, Z. Huang and B. Karihaloo, *J. Mech. Phys. Solids*, 2005, **53**, 1574–1596.
11 L. Dormieux, D. Kondo and F.-J. Ulm, *Microporomechanics*, Wiley. com, 2006.
12 P. Coussot, *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: applications in industry and environment*, Wiley, 2005.
13 P. Coussot, *Rhéophysique, SOFEDIS*, 2012.
14 G. A. van Aken, *Colloids Surf., A*, 2001, **190**, 333–354.
15 D. Balzer, *Tenside, Surfactants, Deterg.*, 1991, **28**, 419–427.
16 A. Salonen, R. Lhermerout, E. Rio, D. Langevin and A. Saint-Jalmes, *Soft Matter*, 2011, **8**, 699–706.
17 J. Goyon, F. Bertrand, O. Pitois and G. Ovarlez, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 128301.
18 M. Kogan, L. Ducloué, J. Goyon, X. Chateau, O. Pitois and G. Ovarlez, *Rheol. Acta*, 2013, 1–17.
19 F. Mahaut, X. Chateau, P. Coussot and G. Ovarlez, *J. Rheol.*, 2008, **52**, 287.
20 T. Mason, J. Bibette and D. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**, 2051.
21 J. M. J. Bibette and T. Mason, Emulsion Manufacturing Process, *EP Pat.*, 0,843,589, 2004.
22 T. Mason and J. Bibette, *Langmuir*, 1997, **13**, 4600–4613.
23 J. Goyon, A. Colin, G. Ovarlez, A. Ajdari and L. Bocquet, *Nature*, 2008, **454**, 84–87.
24 N. Dubash and I. Frigaard, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2007, **142**, 123–134.
25 F. G. Gandolfo and H. L. Rosano, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **194**, 31–36.
26 A. Rust and M. Manga, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2002, **104**, 53–63.
27 E. Llewellin, H. Mader and S. Wilson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 2002, **458**, 987–1016.
28 J. Palierne, *Rheol. Acta*, 1990, **29**, 204–214.
29 N.-T. Thuy Linh, L. Ducloué, G. Ovarlez and X. Chateau, *Poromechanics V: Proceedings of the Fifth Biot Conference on Poromechanics*, 2013, pp. 1895–1902.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2014

Rheological behaviour of suspensions of bubbles in yield stress fluids

Lucie Ducloué, Olivier Pitois, Julie Goyon, Xavier Chateau, Guillaume Ovarlez

Laboratoire Navier (UMR CNRS 8205), Université Paris-Est, 77420 Champs-sur-Marne, France

Abstract

The rheological properties of suspensions of bubbles in yield stress fluids are investigated through experiments on model systems made of monodisperse bubbles dispersed in concentrated emulsions. Thanks to this highly tunable system, the bubble size and the rheological properties of the suspending yield stress fluid are varied over a wide range. We show that the macroscopic response under shear of the suspensions depends on the gas volume fraction and the bubble stiffness in the suspending fluid. This relative stiffness can be quantified through capillary numbers comparing the capillary pressure to stress scales associated with the rheological properties of the suspending fluid. We demonstrate that those capillary numbers govern the decrease of the elastic and loss moduli, the absence of variation of the yield stress and the increase of the consistency with the gas volume fraction, for the investigated range of capillary numbers. Micro-mechanical estimates are consistent with the experimental data and provide insight on the experimental results.

Keywords: yield stress fluid, bubble, capillarity, suspension, emulsion, elastic modulus, yield stress, consistency

1. Introduction

Yield stress fluids are widely used in the industry where their versatile character, from solid under a critical stress to liquid above that threshold,

*corresponding author

Email address: lucie.ducloue@ifsttar.fr (Lucie Ducloué)

has many applications (Coussot, 2005). Examples include creams and gels in the cosmetic industry, and also mud or fresh building materials like plaster or concrete slurries. During processing of those materials, air bubbles are often present in the fluid, either because they get entrapped during mixing or as the result of deliberate addition to confer innovative properties to the final product. This is for instance the case in dairy products (van Aken, 2001) or in the building industry in which aerated materials are designed to be lighter and better insulating. Processing of these aerated yield stress fluids requires to understand and monitor their behaviour under shear flows.

Understanding the response of a sheared bubble suspension in a non-Newtonian fluid is complex: as the suspending fluid itself is non-Newtonian, the behaviour of the suspension is expected to be non-Newtonian too, and the contribution of additional non-linear phenomena due to the presence of the bubbles may be difficult to quantify. Some useful understanding of the physical mechanisms at stake can be collected from previous results on related cases of simpler suspensions. The simplest type of suspension is a dispersion of solid particles in a Newtonian fluid. The relative viscosity of such suspensions is an increasing function of the solid volume fraction which is well described by a Krieger-Dougherty law (Wildemuth and Williams, 1984). From a microscopic point of view, all the shear deformation undergone by the suspension occurs in the fluid between the solid grains. As a consequence, the effective local shear rate in the fluid has to be greater than the macroscopic shear rate applied to the suspension, leading to increased dissipation. Suspensions of bubbles in Newtonian fluids have been studied by Rust and Manga (2002a) and Llewellin et al. (2002): their experiments showed that the relative viscosity of the bubbly liquid in a steady shear flow increases with the gas volume fraction at low shear rate (with a lesser growth than the relative viscosity of particle suspensions) and decreases at high shear rate. Observation of the bubbles in the flow (also quantified in Rust and Manga (2002b)) evidenced the importance of bubble deformation in the contribution of the bubbles to the overall viscosity: bubbles in their experimental set-up are spherical at low shear rate and elongated in the flow at high shear rate. The distortion of flow lines around non-deformable bubbles leads to increased local shear rates in the suspending fluid compared to the macroscopic shear rate applied to the suspension. However, the absence of friction at the bubble surface lessens the total dissipation in the bubble suspension compared to the particle suspension. At high shear rate, the elongation of inviscid bubbles in

the flow accommodates part of the shear deformation and decreases the total dissipation. This transition from stiff to soft bubbles with increasing shear rate is the result of a competition between two physical effects: the viscous stress in the fluid tends to stretch the bubbles in the flow whereas the capillary stress minimizes the bubbles' surface by favouring a spherical shape. To quantify this competition, the authors introduce a capillary number that can be defined as "viscous" and is the ratio of the viscous stress to the capillary stress: $Ca_{visc} = \frac{\eta\dot{\gamma}}{\sigma/R}$ where η is the viscosity of the suspending fluid, $\dot{\gamma}$ is the applied shear rate, σ is the surface tension between the gas and the liquid and R is the bubble radius.

The case of suspensions in non-Newtonian fluids is more complicated as the local shear rate between the particles, and consequently the apparent viscosity of the interstitial fluid, is not known. Numerous experiments have been performed on filled polymer melts, which are dispersions of rigid particles in visco-elastic fluids and have large industrial applications (Mewis and Wagner, 2012). The results obtained by Poslinski et al. (1988) on suspensions of glass spheres in a polymer melt shed light on two important effects of particle addition in a non-Newtonian fluid. In the absence of fillers, the suspending fluid considered by the authors is Newtonian at low shear rate, and then shear-thinning for higher shear rates. When particles are added to the fluid, the viscosity of the suspension is increased for all shear rates, and the Newtonian plateau gets shorter and shorter as the solid volume fraction increases. The onset of shear-thinning in the suspension for lower shear rates is due to shear amplification in the fluid between the particles, in which the effective local shear rate can be high enough to get off the Newtonian plateau even though at the macroscopic shear rate applied to the suspension the fluid alone would still be Newtonian. The overall response of the suspension is the coupling of the fluid rheology to the flow lines perturbation caused by the inclusions.

Suspensions of particles in yield stress fluids have been studied by Mahaut et al. (2008) who characterized the elastic and plastic response of suspensions of hard spheres in a Herschel-Bulkley fluid. Below the yield stress, the elastic modulus of the suspensions grows with the solid volume fraction and follows a Krieger-Dougherty law, as can be expected from the viscosity of suspensions in Newtonian fluids: both measurements characterize the linear response of each suspension. The yield stress increases with the solid volume fraction too, and its growth, of smaller magnitude than the one of the linear properties of the suspensions, is well predicted by micro-mechanical estimates (Chateau et al., 2008). For shear thinning yield stress fluids, the lesser

growth of the yield stress compared to the linear properties of the suspension can also be understood as a manifestation of shear amplification in the fluid between the grains. The local shear rate in the suspending fluid is higher than the macroscopic shear rate applied to the suspension and increases with the solid volume fraction, leading to decreasing apparent (secant) viscosity of the interstitial fluid. The overall response results from the interplay of flow lines perturbation and apparent fluidification of the suspending fluid.

Bubbly yield stress fluids have been the subject of fewer studies. Besides stability studies (Goyon et al., 2008; Salonen et al., 2011), their elastic properties have been studied in detail in Ducloué et al. (2014) and a first description of the rheology of mixtures of foams and pastes has been given in Kogan et al. (2013). However, more work is needed to investigate a broader range of rheological parameters for the yield stress fluid and to describe the flow properties of those suspensions. We anticipate from the results on bubble suspensions in Newtonian fluids that the rheology of an aerated yield stress fluid will also be the result of the interplay of the suspending fluid rheology and capillary forces acting on the bubble surface. Yield stress fluids behave as visco-elastic solids below their yield stress and visco-plastic fluids above that threshold. We are thus interested in the visco-elastic properties, yield stress and flow curve of suspensions of bubbles in those fluids. In this aim, we perform an experimental study of the overall rheological properties of model suspensions of bubbles in tunable yield stress fluids. We limit to gas volume fractions up to 50% so that we do not consider foams of yield stress fluids, in which the bubbles are deformed by geometrical constraints.

In section 2, we present the materials used for the study, and the rheometrical procedures. In section 3, we discuss the complex shear modulus of a soft aerated solid. In section 4, we review our results for the plasticity threshold of bubbly yield stress fluids. Section 5 is dedicated to the flow characterisation of our suspensions.

2. Materials and methods

To perform this experimental study, we prepare model suspensions of monodisperse bubbles in simple yield stress fluids. For most systems, the suspensions are obtained by mixing a simple yield stress fluid with a separately produced monodisperse foam.

	oil - vol. fraction	continuous phase	σ (mN.m^{-1})
emulsion (1)	dodecane - 73%	SDS 2.7% w. in water	36 ± 1
emulsion (2a)	silicon (V20) - 75%	Forafac®(DuPont^{TM}) 4% w. in water	15.5 ± 0.1
emulsion (2b)	silicon (V20) - 73%	Forafac®(DuPont^{TM}) 4% w. in water	15.5 ± 0.1
emulsion (3)	silicon (V350) - 79%	TTAB 3% w. in water/glycerol 50/50 w/w	35.5 ± 0.1
emulsion (4a)	silicon (V350) - 70%	TTAB 3% w. in water/glycerol 36/64 w/w	35 ± 1
emulsion (4b)	silicon (V350) - 70%	TTAB 3% w. in water/glycerol 36/64 w/w	35 ± 1

Table 1: Synthetic description of all the concentrated emulsions used as model yield stress fluids to prepare bubble suspensions: nature and volume fraction of the oil dispersed phase, composition of the aqueous continuous phase (including the surfactant) and surface tension between the air and the continuous phase.

2.1. Model yield stress fluids

The simple yield stress fluids that we choose to perform the study are concentrated oil in water emulsions. By changing the chemical composition of the two phases and the oil volume fraction, we obtain various suspending emulsions with elastic moduli ranging from 100 to 1000Pa and yield stresses between 10 and 40Pa. Unless otherwise indicated, the radius of the droplets is around 1 to 2μm (the polydispersity, computed as in Mabille et al. (2000), is around 20%). At the considered gas volume fractions, this small droplet size should ensure that there is scale separation between the drops and the bubbles, and consequently validate the use of the suspending emulsion as a continuous medium embedding the bubbles (Goyon et al., 2008). The variety of the suspending emulsions used for the study is illustrated in table 1, which gives their composition.

2.2. Suspensions preparation

Most suspensions are prepared by gently mixing the suspending emulsion with a separately produced monodisperse foam. The foams are obtained by blowing nitrogen plus a small amount of perfluorohexane (C_6F_{14}) through a porous glass frit or through needles: we are able to produce nearly monodisperse foams with average bubble radii R ranging from 40μm to 800μm. Coarsening is strongly reduced by the presence of C_6F_{14} (Gandolfo and Rosano, 1997), meaning that the bubble size is stable during measurements. The continuous phase of the foam is the same as the one in the emulsion, ensuring that the dispersion of bubbles in the emulsion during mixing is easy

and does not induce any additional chemical effect in the suspensions. The mixing with the foam adds in a small amount of continuous phase to the emulsion, which lowers its oil volume fraction and thus alters its rheological behaviour. For a series of suspensions at different gas volume fractions in a given emulsion, we fix the oil volume fraction of the suspending emulsion by adding as necessary a complement of pure continuous phase in the system (the same protocol was used in Goyon et al. (2010); Kogan et al. (2013) for instance). An example of a dispersion of bubbles in an emulsion is shown in figure 1. The prepared bubble suspension is then poured in the rheometer

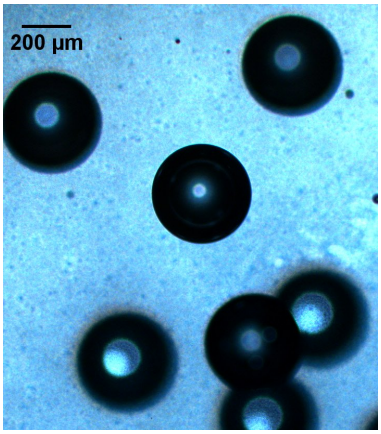


Figure 1: Microphotograph of a bubble suspension in suspending emulsion 3. The bubble radius is 200μm. The granulated background is emulsion 3, which is transparent.

geometry to perform measurements. Because of the random nature of the mixing and pouring process, we assume that the suspension is isotropic when it is set in place in the rheometer.

2.3. Rheometrical procedures

The rheometrical measurements are performed on a stress-controlled rheometer (either Bohlin C-VOR 200 or Malvern Kinexus Ultra). The geometry used to perform the measurement does not affect the result providing the sheared thickness of suspension is larger than several bubble diameters. Depending on the bubble size, different geometries were used to ensure that this condition was satisfied, while minimizing the required volume of material to fill in the geometry. For $R_b \leq 50\mu$m, the material is sheared between parallel plates (radius R=25mm, gap h=2.5mm). The planes are serrated to

prevent slippage of the suspension (Coussot, 2005). Suspensions containing bigger bubbles require a larger thickness of sheared material and are studied in roughened Couette-like devices : for 50μm $< R_b < 800\mu$m, we use a vane in cup (exceptionally a serrated bob in cup) geometry (inner radius R_i=12.5mm, outer radius R_o=18mm), and for $R_b \geq 800\mu$m, we use vane in cup geometries (either R_i=12.5mm and R_o=25mm or R_i=22.5mm and R_o=45mm).
The rheometrical procedure is described below. Typical values of the parameters are given all along the description. The shear modulus G' of the suspensions is measured immediately after setting the material in the rheometer, by imposing small amplitude oscillations at a frequency of typically 1Hz. The oscillatory stress is chosen to be well below the yield stress of the suspensions, so that the oscillations are performed in the linear elastic regime of each suspension. At this frequency, the loss modulus of the systems is negligible.
After the elastic modulus, the static yield stress τ_y of the suspensions is measured by initiating flow from rest at a small and constant imposed shear rate $\dot{\gamma}$, typically 0.005s^{-1}. The low shear rate ensures that the contribution of viscous effects to the torque is negligible. The curve obtained during the measurement of the static yield stress of suspending emulsion 2a is shown as an example in figure 2. The suspending emulsion is elasto-plastic: the stress increases first linearly with the strain, until it reaches a plateau at yielding.

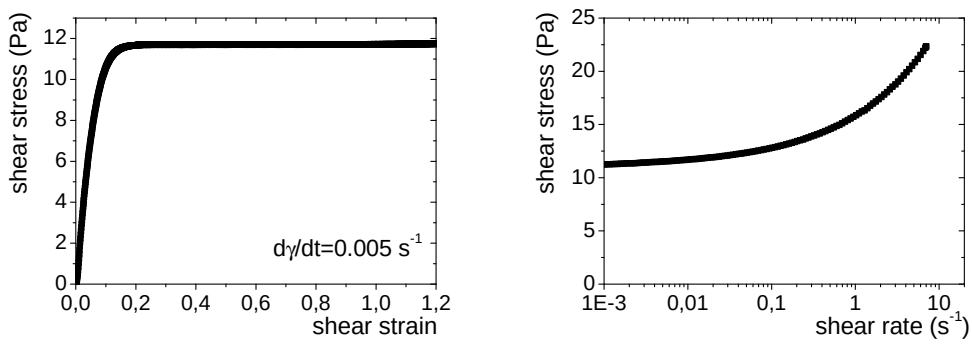


Figure 2: Yield stress measurement *(left)* and flow curve *(right)* of suspending emulsion 2a. The material is elasto-plastic below the yield stress and visco-plastic beyond.

Once the plateau stress is attained, the suspensions are set to rest at zero stress for a few dozens of seconds, so that the elastic deformation stored in

	Fluid rheology		**Capillarity**	
Emulsion	$G'(0)$ (Pa)	$\tau_y(0)$ (Pa)	R (μm)	$\sigma/(2R)$ (Pa)
1	285 ± 20	10 ± 0.4	50 ± 10	360 ± 82
			143 ± 17	120 ± 18
			800 ± 40	23 ± 1.7
2a	230 ± 20	12 ± 0.3	41 ± 5	189 ± 54
2b	163 ± 10	7.2 ± 0.5	129 ± 10	60 ± 11
3	650 ± 50	40 ± 2	1000 ± 100	18 ± 2.2
4a	650 ± 50	20.5 ± 0.5	50 ± 10	350 ± 80
4b	799 ± 40	20.5 ± 0.5	150 ± 10	117 ± 11

Table 2: Relevant stress scales for the study: rheological characteristics of the suspending emulsions, and capillary stress scale in the bubbles. The flow curve description is discussed below in section 5.

the material is relaxed Cloitre et al. (2000). After that, a shear rate ramp is applied over around 2 minutes, typically from 10^{-3} to 10s^{-1}, which, with our suspensions, is enough to ensure that the viscous contribution to the total torque overcomes the one of the yield stress. The flow curve of suspending emulsion 2a is shown in figure 2. The flow curve of all suspending emulsions is well fitted to a Herschel-Bulkley model $\tau(\dot{\gamma}) = \tau_y + k\dot{\gamma}^n$, where k is the consistency and $n \sim 0.5$ is the plastic index.
The rheological characteristics of the suspending emulsions used for the study are detailed in table 2, along with the radius of the bubbles that were added to each suspending emulsion to prepare the suspensions. The parameters k and n of the flow curve of the suspending emulsions are not discussed here, and are reserved for section 5. For a given set of suspending emulsion and bubble size, several suspensions were produced to vary the gas volume fraction in the range 0%-50%.

3. Complex modulus

3.1. Elastic modulus

Experimental results. For applied stresses well below the yield stress, the suspending emulsion behaves as a soft visco-elastic solid. The study of the linear elastic properties of suspensions of bubbles in elastic solids has been the subject of previous work (Ducloué et al., 2014). Because of surface tension forces at the interface between the gas and the suspending emulsion, bubbles resist deformation and behave as equivalent soft elastic inclusions in the unyielded suspending emulsion. The overall elasticity of the suspensions depends on the ratio of the fluid's elastic modulus to the bubble's equivalent elasticity in the suspending medium. This competition is quantitatively governed by a capillary number defined as the ratio of the suspending medium elastic modulus to the capillary stress scale in the bubbles, given by the Laplace pressure:

$$Ca_{elast} = \frac{G'(0)}{2\sigma/R} \tag{1}$$

For a suspension of bubbles with known radius in a given suspending emulsion, Ca_{elast} is entirely determined and the elastic modulus $G'(\phi)$ of the suspension depends solely on the gas volume fraction ϕ. In the range of Ca_{elast} experimentally accessible with our set-up ($0.2 \leq Ca_{elast} \leq 9$) G' decreases with ϕ and this decrease is all the more significant as Ca_{elast} is large. Micro-mechanical estimates taking into account the physical parameters ϕ and Ca_{elast} of the systems predict dimensionless elastic moduli $\hat{G} = G'(\phi)/G'(0)$ for semi-dilute suspensions (Thuy Linh et al., 2013; Palierne, 1990):

$$\hat{G}_{homog}(\phi, Ca) = 1 - \frac{\phi(4Ca - 1)}{1 + \frac{12}{5}Ca - \frac{2}{5}\phi(1 - 4Ca)} \tag{2}$$

in the Mori-Tanaka scheme. This estimate allows to predict values for $\hat{G}$ in a broader range of Ca than is experimentally accessible with our systems. The computed $\hat{G}$ undergoes a transition for $Ca = 0.25$: below this value, $\hat{G}$ increases with ϕ, and it turns into a decreasing function of ϕ for $Ca > 0.25$. In this latter range of capillary numbers, the micro-mechanical estimates are in good agreement with the experimental measurements. Experimental results from Ducloué et al. (2014) as well as micro-mechanical estimates for $\hat{G}$ as a function of Ca_{elast} *(left)* and ϕ *(right)* are presented in figure 3.

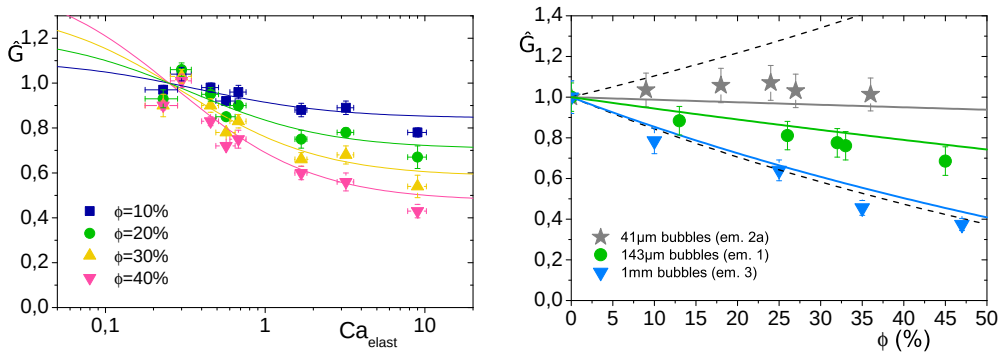


Figure 3: *(left)* Dimensionless elastic modulus $\hat{G}$ of the suspensions as a function of the elastic capillary number Ca_{elast} for four values of ϕ. Symbols are experimental data points, full lines are micro-mechanical computations *(figure from Ducloué et al. (2014)). (right)* Dimensionless elastic modulus $\hat{G}$ of 3 bubble dispersions in suspending emulsions as a function of the gas volume fraction ϕ. Symbols are experimental data points, full lines are micro-mechanical computations; the capillary numbers are, from top to bottom: 0.3, 0.6, 9. From 0.25 to 9, $\hat{G}$ turns from being roughly constant with ϕ to decreasing as fast as for surface tension-free pores. Dashed lines are the computed limits from equation 2, for suspensions of infinitely rigid ($Ca_{elast} = 0$, top) and freely deformable ($Ca_{elast} \to \infty$, bottom) bubbles *(data replotted from Ducloué et al. (2014))*.

3.2. Viscous modulus

The viscous modulus of the systems, defined as the imaginary part of the complex shear modulus, is negligible during the oscillatory measurement performed at 1Hz. To study its evolution with the gas volume fraction, we design a system with high viscous effects by using an aqueous phase with a high glycerol weight content (64%) (emulsion 4). Because of the high glycerol weight content in the aqueous phase, this emulsion is unstable below 25°C. The measurements are all performed at 25°C, but the temperature was poorly controlled during preparation and storage of this emulsion, which may explain that the two batches of this emulsion we made have slightly different moduli. We accurately measure the viscous component of the complex modulus by performing oscillations at very small deformation over a frequency sweep, in the range 0.1Hz $\leq f \leq$ 50Hz. For 1Hz $\leq f \leq$ 20Hz, the viscous modulus $G''(0)$ of the suspending emulsion stands out against the noise in the oscillations and scales as the square root of the frequency: $G''(0) \sim a(0)f^{0.5}$. Above this frequency, we did not manage to calibrate the inertia of our geometry with enough precision to get accurate moduli. This

frequency dependence of the loss modulus is known for concentrated emulsions (Mason and Weitz, 1995), as well as aqueous foams (Cohen-Addad et al., 1998), which are structurally very similar. The power law scaling remains the same for the suspensions of bubbles in the suspending emulsion: $G''(\phi) \sim a(\phi)f^{0.5}$ in the same range of frequency. $G'(f)$ and $G''(f)$ for suspending emulsion 4b and a suspension of bubbles in this emulsion are plotted in figure 4. We quantify the evolution of the viscous modulus with the gas volume fraction by computing $\hat{G''}(\phi) = a(\phi)/a(0)$.
$\hat{G''}(\phi)$ is plotted in figure 4 for suspensions of bubbles with two different radii in two batches of suspending emulsion 4. $\hat{G}(\phi)$ for the same suspensions is also re-plotted for comparison. We observe that $\hat{G''}$ is a decreasing function of ϕ. It can be noticed that this decrease is much larger than observed for the elastic modulus of the same suspensions. Remarkably, and contrary to the observations on $\hat{G}$, although R is three times larger in one of the suspensions, the values for $\hat{G''}(\phi)$ are similar for both series of suspensions.

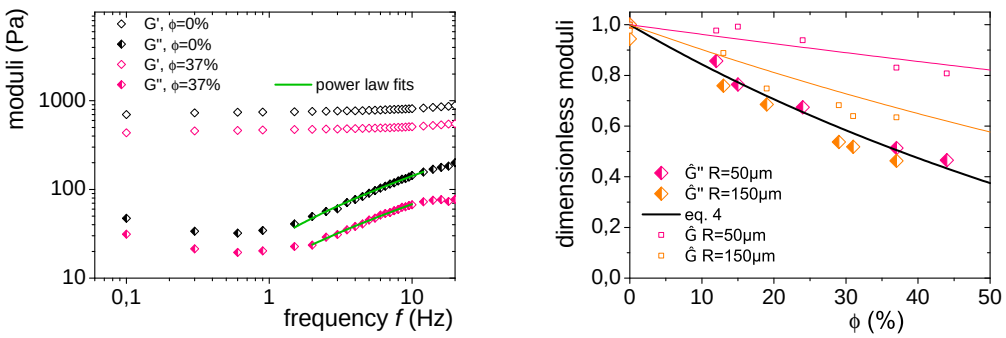


Figure 4: *(left)* Frequency dependence of elastic and viscous moduli of suspending emulsion 4b (black symbols) and a suspension of 150μm bubbles in that emulsion. The green lines are the power law fits to the $G''(f)$. *(right)* Dimensionless elastic and viscous moduli as a function of the gas volume fraction for two suspensions of bubbles in emulsion 4: 50μm in emulsion 4a and 150μm in emulsion 4b. The full colored lines are the computed dimensionless elastic moduli for those systems. The thick black line is given by equation 4.

3.3. Discussion

Loss capillary number. To understand that result, we would like to compare $G''(0)$, which is a scale of viscous dissipation in the suspending emulsion, to a scale of viscous dissipation arising from the bubbles. In the suspending

emulsion, the dissipated power per unit volume scales as $G''(0){\gamma_o}^2 f$, where γ_o is the oscillating strain amplitude. In the bubbles, the dissipation mainly comes from the change in the area of the bubbles under shear. As the oscillating deformation is very small ($\gamma_o \sim 10^{-4}$), there is no macroscopic surfactant flow on the surface of the bubbles and so the change of a bubble relative area is governed by the macroscopic applied strain γ_o and scales as γ_o (Palierne, 1990). The surface viscosity at the bubble interface has two contributions: a shear viscosity and a dilatational viscosity. For most surfactant solutions, the contribution of the dilatational viscosity greatly overcomes the one of the shear viscosity (Cohen-Addad et al., 2013). Surface rheology measurements (Kao et al., 1992; Biance et al., 2009) indicate that the surface dilatational viscosity of mobile surfactant solutions (employed in our systems) is of order $\eta_d \sim 10^{-5}$ to 10^{-4}N.s.m^{-1}. The dissipated power in a bubble per unit volume is proportional to the bubble specific surface area and so finally it scales as $f\eta_d{\gamma_o}^2 f/R$. The ratio of the power dissipated per unit volume in the suspending emulsion compared to the one in the bubbles reads

$$Ca_{loss} = \frac{G''(0)}{f\eta_d/R} \tag{3}$$

which defines a loss capillary number. The value of G'' for $f \sim 8$Hz, which is located in the power-law scaling part of the experimental curve, is around 95Pa in emulsion 4a and 125Pa in emulsion 4b. For the suspensions of 50μm bubbles in emulsion 4a, Ca_{loss} is around 6 to 60 depending on the exact value of η_d and it is around 23 to 230 for the 150μm bubbles in emulsion 4b. The high value of Ca_{loss} emphasizes that the dissipation is much higher in the suspending emulsion, which can be qualitatively understood by noticing that dissipation in the emulsion mostly arises from the same mechanisms as in the bubbles, from interfacial solicitation at the droplet surface. As the droplets are much smaller than the bubbles, the droplets' specific surface area is much larger than the bubbles' one and the dissipation per unit volume is higher in the emulsion. This argument is only qualitative, because contrary to the bubbles, the droplets are compressed and dissipation can also occur in the films of continuous phase separating the droplets. Given that the decrease of $\hat{G}''(\phi)$ that we observe in the experiments does not depend on the bubble radius, and thus not on the bubble specific surface area, we can guess that bubble dissipation is likely to be negligible, which in terms of loss capillary numbers means that Ca_{loss} is very high. As the bubbles' contribution to the overall dissipation is very small, we can use the results established above for

the elastic modulus (equation 2) in the limit of infinite capillary number, by noticing that both moduli are the linear response of the suspensions and should be described by the same equations providing we use the suitable capillary number. This function

$$\hat{G}_{homog}(\phi, Ca \to \infty) = \frac{1-\phi}{1+(2/3)\phi} \tag{4}$$

is plotted in figure 4 (thick black line) and is in good agreement with the measured $\hat{G}''$. This function happens to be equal to the Mori-Tanaka bound, which is a classical poromechanics result for the elastic modulus of an elastic solid containing pores with no surface tension (Dormieux et al., 2006).

Special case $Ca \to \infty$. The moduli for small amplitude oscillations are the linear response of our suspensions of bubbles in yield stress fluids, which we would like to compare to the linear response of suspensions of bubbles in Newtonian fluids, that is: their relative viscosity. The viscosity measurements made by Rust and Manga (2002b) are not suitable for comparison with our experiments because they are performed in a steady shear flow, which means that deformable bubbles are elongated in the flow (whereas to the first order in deformation they remain spherical in our systems). However, Llewellin et al. (2002) have performed oscillatory measurements on the same suspensions of bubbles in a viscous syrup to determine their relative viscosity. Their measurements are made over a frequency sweep at constant shear stress (and consequently constant $\gamma_o f$ with γ_o the amplitude of the oscillating strain and f the frequency). At low frequency, $\gamma_o \sim 2$, and the bubbles undergo large deformation, which cannot compare to our experiments. At high frequency, though, the strain is small and the bubbles remain spherical in the liquid. The dimensionless viscosity of their suspensions on the high frequency plateau thus correspond to a similar situation as our moduli measurement at 1Hz. They find a rather fast decrease in this plateau viscosity with ϕ. Both their experimental results, $\hat{G}$ for our suspensions of very soft bubbles, and $\hat{G}''(\phi)$ for the suspension in emulsion 4b are plotted for comparison in figure 5. All three data sets are very close. In all cases, the bubbles's contribution to the measured quantity is very small compared to that of the surrounding medium. This translates into negligible elastic contribution compared to the yield stress fluid, and negligible viscous dissipation compared to the Newtonian fluid and the yield stress fluid. Although the nature of the suspensions is different, the similarity in the equations for

the linear response of the systems and the naught contribution of the bubbles yields to similar evolution with ϕ. For all systems, this evolution is well described by the micro-mechanical estimate of equation 4.

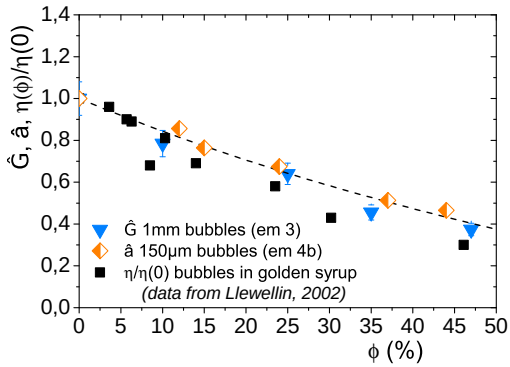


Figure 5: Dimensionless viscosity (bubbles in a Newtonian liquid, data replotted from Llewellin et al. (2002)), dimensionless reduced dissipation $\hat{G}''$ and dimensionless elastic modulus (both, bubbles in a yield stress fluid) as a function of ϕ. The dashed line is, as before, the result of equation 2 in the limit case of $Ca \to \infty$.

4. Yield stress

4.1. Experimental results

The plastic properties of the suspensions exhibit a very different behaviour from that of the moduli in solid regime. We discuss below the evolution of the plateau yield stress with the gas volume fraction. The shape of the whole stress-strain curve during the yield stress measurement is discussed in Appendix. We measured the yield stress of seven bubble suspensions with bubble radius R ranging from $(41\pm5)\mu$m to $(800\pm40)\mu$m and suspending emulsions of yield stress $\tau_y(0)$ between 7Pa and 20Pa. Surprisingly, for all these systems, we find that for gas volume fractions ϕ up to 50% the plateau yield stress is not affected by the presence of the bubbles. This remains true all over the radius range mentioned above. The dimensionless yield stress $\tau_y(\phi)/\tau_y(0)$ as a function of ϕ is plotted for all these suspensions in figure 6. Given the experimental precision, $\tau_y(\phi)/\tau_y(0) \sim 1$, meaning that the yield stress of a bubble suspension is comparable to the one of the suspending emulsion for the range of parameters investigated. Neither the emulsion's

yield stress, the bubble radius nor the surface tension seem to play a role, although the range of physical and rheometrical parameters explored is rather extensive (see tables 1 and 2 for details).

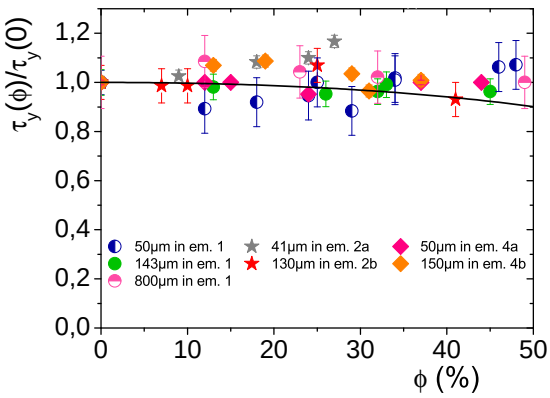


Figure 6: Dimensionless yield stress as a function of the gas volume fraction, for seven suspensions detailed in the figure caption: symbols refer to the emulsion composition and colors differentiate the bubble sizes. The line is a micro-mechanical estimate (equation 8).

4.2. Discussion

To figure out the role played by the bubbles when flow is developed at the yield stress, we follow Rust and Manga (2002b) and compare the stress exerted by the suspending emulsion on the bubbles at macroscopic yielding to the capillary stress. The capillary stress scales, as before, as the Laplace pressure. We thus compute a plastic capillary number as

$$Ca_{plast} = \frac{\tau_y(0)}{2\sigma/R} \tag{5}$$

For the systems presented in figure 6, the plastic capillary number is always very small, between 0.0069 and 0.11. We can infer from this small value of Ca_{plast} that the bubbles are stiff compared to the suspending emulsion at the yield stress. As a result, they remain spherical and are not significantly deformed by flow.

To go one step further, we take advantage of the rigid behaviour of the bubbles in the suspending emulsion that allows us to use a micro-mechanical

result obtained on suspensions of particles in yield stress fluids. Micromechanical computations (Chateau et al., 2008) and dedicated experiments (Mahaut et al., 2008) with various beads type and size in different yield stress fluids have shown that the yield stress of the suspensions can be related to their linear response $g(\phi)$ through the formula:

$$\frac{\tau_y(\phi)}{\tau_y(0)} = \sqrt{(1-\phi)g(\phi)} \tag{6}$$

where $g(\phi)$ is the evolution with the volume fraction of any linear property of the dispersion. Since the bubbles are non-deformable during the yield stress measurement, they do not store any energy and the approach developed for grains holds for the bubbles. Note that the boundary condition at the surface of a particle is no-slip, whereas it is full slip at the surface of the bubble. This, however, does not modify the above result, as this boundary condition information is implicitly enclosed in the $g(\phi)$ value. In Mahaut et al. (2008), $G'(\phi)/G'(0)$ is chosen as a measurement of $g(\phi)$. The value of $g(\phi)$ for our rigid bubbles would need be measured on a system with a close to zero capillary number describing the linear response of the system, that is, either $Ca_{elast} \to 0$ or $Ca_{loss} \to 0$. This is not experimentally possible with our systems. We thus choose $G'(\phi)/G'(0)$ as a measurement of $g(\phi)$ and rely on the theoretical limit given by equation 2 :

$$g(\phi) = \hat{G}_{homog}(\phi, Ca_{elast} \to 0) = \frac{5+3\phi}{5-2\phi} \tag{7}$$

The combination of this expression and equation 6 leads to

$$\frac{\tau_y(\phi)}{\tau_y(0)} = \sqrt{\frac{(1-\phi)(5+3\phi)}{5-2\phi}} \tag{8}$$

which is an almost steady function which is plotted in figure 6. It is in good agreement with the experimental data.
To shed light on the relevancy of a plastic capillary number, we need reach higher Ca_{plast} for which bubbles could be deformable at yielding of the surrounding medium. In this aim, we try to formulate suspensions with either higher yield stress or larger bubble radius. Large Ca_{plast} can not be obtained by our method of mixing a foam with the emulsion: the bubbles are broken in the suspending emulsion during mixing, leading to heterogeneous suspensions and lower capillary numbers than expected (see Kogan et al. (2013)

for examples). We thus prepare a series of suspensions of $R = (1 \pm 0.1)$mm bubbles in emulsion 2, in which the yield stress is (40±2)Pa, thanks to a millifluidic set-up that allows us to directly inject the bubbles in the suspending emulsion. For this system, $Ca_{plast} = 0.57$, and we observe that $\tau_y(\phi)/\tau_y(0)$ is a decreasing function of ϕ, as can be seen in figure 7. As already described for the viscosity of bubble suspensions in Newtonian fluids at high shear rates, or the elastic modulus of bubble suspensions in yield stress fluids, the relative softness of the bubbles compared to the suspending emulsion leads to a decrease of the macroscopic rheological properties.

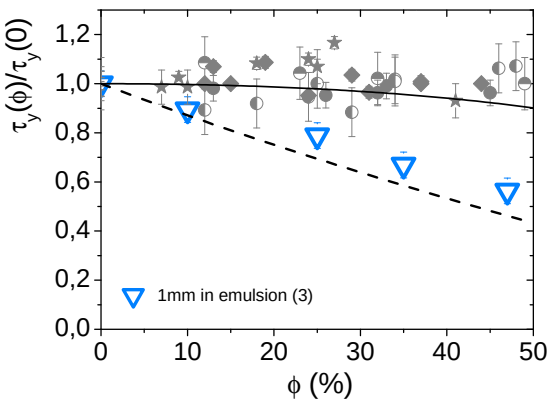


Figure 7: Dimensionless yield stress as a function of the gas volume fraction, for R =1mm bubbles in emulsion 2. The grey symbols are all the other systems, re-plotted here for comparison. The dotted line is the theoertical limit given by equation 9.

The theoretical value of $\tau_y(\phi)/\tau_y(0)$ for fully deformable bubbles (that is, pores with no surface tension) can be computed thanks to the micromechanical approach leading to equation 6. Although the bubbles can obviously not be seen as rigid particles, the energetic approach underlying equation 6 holds for fully deformable bubbles because the zero surface tension condition means that bubble deformation does not require any energy and so it does not change the global energetic balance. Substituting $g(\phi)$ by the value of $G'(\phi)/G'(0)$ for infinite capillary number (given by equation 4) in equation 6, we derive an expression for the yield stress of suspensions of fully deformable bubbles

$$\frac{\tau_y(\phi)}{\tau_y(0)} = \frac{(1-\phi)}{\sqrt{1+(2/3)\phi}} \tag{9}$$

which is plotted in figure 7. One can see in this figure that our experimental system is rather close to the limit case of infinitely soft (zero surface tension) bubbles in the suspending emulsion at yielding, even though the value of the plastic capillary number that we define to quantify the rigidity of the bubbles during the yield stress measurement is still lower than 1.

5. Flow consistency

5.1. Experimental results

The flow curve of the suspensions can be fully exploited only for those studied in parallel plates or Couette geometries, because the precise nature of flow is poorly known around a vane tool (Baravian et al., 2002; Ovarlez et al., 2011). The flow curve of the suspending emulsion is well fitted to a Herschel-Bulkley law $\tau(\dot{\gamma}) = \tau_y + k\dot{\gamma}^n$, with $n = 0.45$ for our systems. We have already seen that τ_y exhibits little dependence on ϕ. To highlight the viscous contribution to the total stress during the flow curve measurement, we plot as an example in figure 8 $\tau(\dot{\gamma}) - \tau_y$ as a function of $\dot{\gamma}$ for all $R = 50\mu$m bubble suspensions in emulsion 4a. We can see that for a series of suspensions at various ϕ in a given suspending emulsion, the exponent n is not modified by the presence of the bubbles. We can thus fit the flow curves with a given n and extract the consistency $k(\phi)$ at each ϕ. The dimensionless consistency $k(\phi)/k(0)$ is plotted in figure 8 for two series of suspensions in different emulsions but both containing small enough bubbles to be studied in a parallel plates geometry. It is found to be an increasing function of ϕ for both systems.

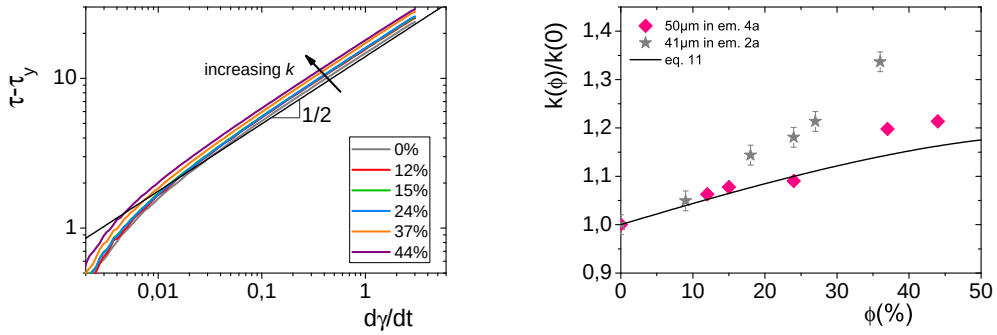


Figure 8: *(left)* Log-log plot of the flow curves of $R = 50\mu$m bubble suspensions in emulsion 4a. The yield stress has been substracted to emphasize the common viscous power-law and the increasing consistency with ϕ. *(right)* Dimensionless consistency as a function of the gas volume fraction, for two suspensions with small bubbles. Symbols refer to the suspending emulsion composition. In both cases, $n = 0.45$. The full line is a micro-mechanical estimate given by equation 11.

5.2. Discussion

The capillary number relevant during flow compares the total shear stress to the capillary stress scale. As can be seen on the flow curve of a suspending emulsion (figure 2 for instance), the maximum stress applied during flow is equal or lower to three times the yield stress of the emulsion. The flow capillary number thus ranges from $0.01 \leq Ca_{flow} \leq 0.3$ and is low. For this reason, we assume that the bubbles are not significantly deformed in the flow.

As we have previously done for the yield stress, because the bubbles are stiff compared to the suspending emulsion, and thus do not store any energy, we rely on a homogenization approach developed for suspensions of particles in yield stress fluids (Chateau et al., 2008). For those suspensions, the yield stress is related to the consistency by the formula:

$$\frac{k(\phi)}{k(0)} = \frac{(\tau_y(\phi)/\tau_y(0))^{n+1}}{(1-\phi)^n} \tag{10}$$

The information about the boundary condition is in this case implicitly enclosed in the value of the yield stress of the suspensions. For our suspensions of rigid bubbles, the yield stress is well described by equation 8, substituting

equation 8 into equation 10 leads to

$$\frac{k(\phi)}{k(0)} = \left(\frac{5+3\phi}{5-2\phi}\right)^{\frac{n+1}{2}} (1-\phi)^{\frac{1-n}{2}} \tag{11}$$

This function is plotted in full line in figure 8, with $n = 0.45$, which is common to both emulsions. The agreement with the experimental data is qualitatively good. Suspensions in emulsion 2a show a faster increase in the consistency than predicted, even at relatively low gas volume fraction. This may be linked to the beginning of growth in the yield stress at $\phi \sim 30\%$ for this system. A reason for this difference with the other investigated systems could be the larger droplets in this emulsion (around 5μm of radius) that get trapped between bubbles even at relatively low gas volume fraction. The continuous medium hypothesis for the suspending emulsion would then become questionable.

6. Conclusion

We have experimentally studied the rheological properties of suspensions of bubbles in model yield stress fluids. We have seen that coupling of the suspending fluid bulk rheology to bubble deformation occurs differently depending on the stress applied to the sample. In the linear visco-elastic regime of the fluid, for the range of elastic and loss capillary numbers that we have explored, the bubbles are deformable compared to the suspending un-yielded fluid. Bubble addition then leads to a softening of the suspension. At yielding of the suspending fluid, the bubbles are generally stiff compared to the suspending fluid, in which case the yield stress of the suspension is the same as the one of the suspending emulsion. If the bubbles become softer and deformable in the suspending fluid, the yield stress of the suspensions decreases with the gas volume fraction. During flow, which could be analysed for our smallest bubble suspensions only, the bubbles are stiff in the suspending fluid and lead to an increase of the consistency with the gas volume fraction. Those distinct behaviours, entirely ruled by the gas volume fraction and bubble relative stiffness, can be quantified through different capillary numbers, relevant in each regime. Based on that approach, micro-mechanical estimates, either developed to take surface tension into account (for deformable bubbles) or adapted from developments on rigid particles (when bubbles are non- or fully deformable) prove relevant and useful. Those results are independent

on the exact nature of the suspending fluid, especially on its microstructure and they should apply for any soft suspending material providing its macroscopic characteristics are taken into account to compute the relevant capillary number. The apparent limitation to soft porous materials is not a physical restriction, but it allows capillary phenomena to play a role at macroscopic length scales, whereas capillarity only needs to be considered for nanopores in standard materials.

On-going work will be dedicated to the study of high gas volume fractions, for which the emulsion can no longer be described as a continuous medium: finite size effects are expected to occur. In this regime, bubbles are pressed again one another because of geometrical constraints, and the droplets of emulsion are trapped between them. The rheology of this foamy yield stress fluid is yet to be described and understood.

Acknowledgments

Financial support from Saint-Gobain Recherche is acknowledged.

Appendix

In this appendix, we discuss in more detail the stress-strain curve obtained during the yield stress measurement. As we impose a constant shear rate to the initially at rest suspending emulsion, it first deforms elastically, and then yields, leading to a stress plateau. The very beginning of the elastic regime is linear, and the slope is equal to the elastic modulus determined during the oscillatory measurement. For larger strain, non-linear elasticity and/or creep behaviour occurs, and the stress-strain curve deviates from the initial slope. We have noted that the creep behaviour of the suspending emulsions is sensitive to the history of their flow. To make precise comparisons, we choose to present data for a system on which we have systematically made two consecutive yield stress measurements. At the end of the first measurement, the state of the material is such that their is very little creep below the yield stress, and we will thus use the second measurement for all that follows. This sample preparation should allow us to probe a possible contribution of the bubble to the softening of the suspension below the yield stress.
The suspensions of bubbles in the suspending emulsions exhibit the same shape of curves, elasto-plastic with the same plateau stress as the emulsion.

However, we have seen that the elastic modulus decreases with ϕ, meaning that the initial slope gets less and less abrupt with higher ϕ. To isolate the possible contribution of the bubbles to the creep behaviour from that to the decreasing elastic modulus in the suspensions, we introduce a reduced strain $G'(\phi)\gamma/\tau_y(\phi)$, which re-scales the linear elastic part of all the curves. We then plot τ/τ_y as a function of the reduced strain. In this representation, all curves have the same initial slope (equal to 1) and the same plateau stress (equal to 1, too). The result of this operation, as well as non-rescaled curves for a series of suspensions, are presented for two sets of suspensions of bubbles in figure 9. We observe that the beginning of all curves is well fitted by the

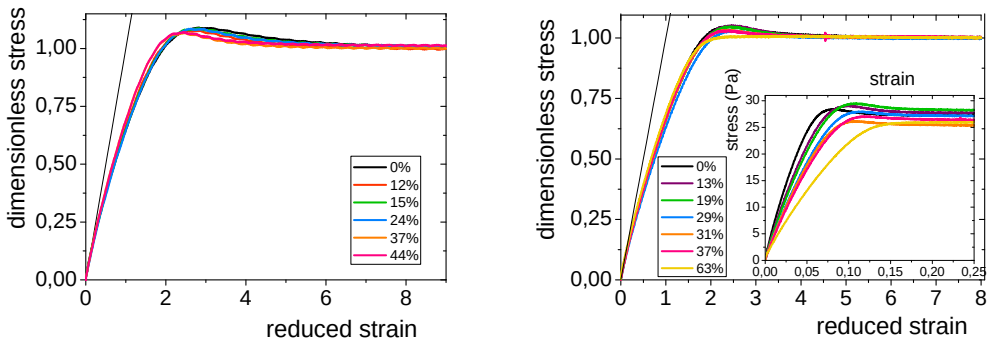


Figure 9: Stress divided by the plateau yield stress, as a function of the reduced strain, for *(left)* the suspensions of 50μm bubbles in emulsion 4a and *(right)* the suspensions of 150μm bubbles in emulsion 4b. Inset: stress versus strain for the yield stress measurement (suspensions of 150μm bubbles in emulsion 4b), given for comparison. The decrease of $G'(\phi)$ is visible. On all graphs, the region of interest is centered on the beginning of the curves. The black line is $y = x$.

$y = x$ function, which is consistent with the chosen scaling. We can also see that all the systems deviate from linear elasticity well before reaching yielding. However, no clear effect of the gas volume fraction is visible: for a given suspending emulsion, all the measurements seem to follow a master curve. The only impact of bubble addition on the elasto-plastic behaviour of the suspensions seems to be the decrease in $G'(\phi)$. No additional history-dependent or creep behaviour seems to be introduced by the bubbles.

Baravian, C., Lalante, A., Parker, A., 2002. Vane rheometry with a large, finite gap. Applied Rheology 12 (2), 81–87.

Biance, A.-L., Cohen-Addad, S., Höhler, R., 2009. Topological transition dynamics in a strained bubble cluster. Soft Matter 5 (23), 4672–4679.

Chateau, X., Ovarlez, G., Trung, K., 2008. Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. Journal of Rheology 52, 489.

Cloitre, M., Borrega, R., Leibler, L., 2000. Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes. Physical review letters 85 (22), 4819.

Cohen-Addad, S., Hoballah, H., Höhler, R., 1998. Viscoelastic response of a coarsening foam. Physical Review E 57 (6), 6897.

Cohen-Addad, S., Höhler, R., Pitois, O., 2013. Flow in foams and flowing foams. Annual Review of Fluid Mechanics 45 (1), 241.

Coussot, P., 2005. Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: applications in industry and environment. Wiley.

Dormieux, L., Kondo, D., Ulm, F.-J., 2006. Microporomechanics. Wiley. com.

Ducloué, L., Pitois, O., Goyon, J., Chateau, X., Ovarlez, G., 2014. Coupling of elasticity to capillarity in soft aerated materials. Soft Matter, DOI:10.1039/C4SM00200H.

Gandolfo, F. G., Rosano, H. L., 1997. Interbubble gas diffusion and the stability of foams. Journal of Colloid and Interface Science 194 (1), 31–36.

Goyon, J., Bertrand, F., Pitois, O., Ovarlez, G., Mar 2010. Shear induced drainage in foamy yield-stress fluids. Phys. Rev. Lett. 104, 128301. URL `http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.128301`

Goyon, J., Colin, A., Ovarlez, G., Ajdari, A., Bocquet, L., 2008. Spatial cooperativity in soft glassy flows. Nature 454 (7200), 84–87.

Kao, R., Edwards, D., Wasan, D., Chen, E., 1992. Measurement of interfacial dilatational viscosity at high rates of interface expansion using the maximum bubble pressure method. i. gas?liquid surface. Journal of colloid and interface science 148 (1), 247–256.

Kogan, M., Ducloué, L., Goyon, J., Chateau, X., Pitois, O., Ovarlez, G., 2013. Mixtures of foam and paste: suspensions of bubbles in yield stress fluids. Rheologica Acta, 1–17.

Llewellin, E., Mader, H., Wilson, S., 2002. The rheology of a bubbly liquid. Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 458 (2020), 987–1016.

Mabille, C., Schmitt, V., Gorria, P., Leal Calderon, F., Faye, V., Deminiere, B., Bibette, J., 2000. Rheological and shearing conditions for the preparation of monodisperse emulsions. Langmuir 16 (2), 422–429.

Mahaut, F., Chateau, X., Coussot, P., Ovarlez, G., 2008. Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. Journal of Rheology 52, 287.

Mason, T., Weitz, D., 1995. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. Physical Review Letters 74 (7), 1250–1253.

Mewis, J., Wagner, N. J., 2012. Colloidal suspension rheology. Cambridge University Press.

Ovarlez, G., Mahaut, F., Bertrand, F., Chateau, X., 2011. Flows and heterogeneities with a vane tool: Magnetic resonance imaging measurements. Journal of Rheology (1978-present) 55 (2), 197–223.

Palierne, J., 1990. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. Rheologica Acta 29 (3), 204–214.

Poslinski, A., Ryan, M., Gupta, R., Seshadri, S., Frechette, F., 1988. Rheological behavior of filled polymeric systems i. yield stress and shear-thinning effects. Journal of Rheology (1978-present) 32 (7), 703–735.

Rust, A., Manga, M., 2002a. Bubble shapes and orientations in low re simple shear flow. Journal of Colloid and Interface Science 249 (2), 476–480.

Rust, A., Manga, M., 2002b. Effects of bubble deformation on the viscosity of dilute suspensions. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 104 (1), 53–63.

Salonen, A., Lhermerout, R., Rio, E., Langevin, D., Saint-Jalmes, A., 2011. Dual gas and oil dispersions in water: production and stability of foamulsion. Soft Matter.
URL http://dx.doi.org/10.1039/C1SM06537H

Thuy Linh, N.-T., Ducloué, L., Ovarlez, G., Chateau, X., 2013. Overall properties of a soft porous material: Surface tension effects. In: Poromechanics V: Proceedings of the Fifth Biot Conference on Poromechanics. ASCE, pp. 1895–1902.

van Aken, G. A., 2001. Aeration of emulsions by whipping. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 190 (3), 333 – 354.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775701007099

Wildemuth, C., Williams, M., 1984. Viscosity of suspensions modeled with a shear-dependent maximum packing fraction. Rheologica acta 23 (6), 627–635.

Comportement rhéologique des fluides à seuil aérés

Nous étudions le comportement rhéologique de suspensions de bulles dans un fluide à seuil simple. Des suspensions modèles sont formulées par l'incorporation de bulles d'air monodisperses dans un fluide à seuil modèle, qui se comporte comme un solide vicso-élastique mou pour de faibles déformations et s'écoule en suivant une loi de Herschel-Bulkley si la contrainte appliquée est supérieure à sa contrainte seuil. Nous caractérisons le module complexe, la contrainte seuil et la loi de comportement en écoulement de ces fluides à seuil aérés modèles. Pour des fractions volumiques en gaz inférieures à la fraction critique de percolation des bulles dans le fluide à seuil, la réponse macroscopique des suspensions de bulles est le résultat d'un couplage entre la rhéologie du fluide à seuil interstitiel et la capillarité qui s'exerce à la surface des bulles. L'introduction de nombres capillaires permet de quantifier ce couplage et de comparer les résultats expérimentaux obtenus à une estimation micro-mécanique. Au-delà de la fraction volumique critique de percolation des bulles, le matériau aéré devient une mousse de fluide à seuil dans laquelle le fluide à seuil interstitiel est confiné dans les bords de Plateau. Ce confinement entraîne l'apparition d'effets de taille finie lorsque la mousse de fluide à seuil est cisaillée, et la réponse macroscopique de la mousse dépend de la microstructure du fluide à seuil interstitiel.

Mots clés : Rhéologie, fluides à seuil, capillarité, émulsions, suspensions, mousses.

Rheological behaviour of foamed yield stress fluids

The rheological behaviour of suspensions of bubbles in yield stress fluids is investigated through experiments on model systems. Model foamed yield stress fluids are prepared by adding monodisperse bubbles in model yield stress fluids, which behave as soft visco-elastic solids for small deformation and flow with a Herschel-Bulkley law above their yield stress. The complex modulus, yield stress and flow curve of those model foamed yield stress fluids is characterised by rheometrical measurements. For gas volume fractions lower than the percolation threshold of the bubbles in the suspending yield stress fluid, the macroscopic behaviour of the bubble suspensions results from the coupling of the fluid rheology to capillarity acting on the surface of the bubbles. This coupling is quantified through capillary numbers which also allow us to compare our experimental results to micro-mechanical estimates. For higher gas volume fractions, beyond the percolation threshold of the bubbles, the aerated material turns into an actual foam of yield stress fluid in which the interstitial fluid is confined in the Plateau borders. This confinement leads to the onset of finite-size effects as the foam is sheared, and the macroscopic behaviour of the foam depends on the micro-structure of the interstitial yield stress fluid.

Key words : Rheology, yield stress fluids, capillarity, emulsions, suspensions, foams.