



HAL
open science

Rhéologie des mousses de fluides complexes

François Gorlier

► **To cite this version:**

François Gorlier. Rhéologie des mousses de fluides complexes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1227 . tel-01743684

HAL Id: tel-01743684

<https://pastel.hal.science/tel-01743684>

Submitted on 26 Mar 2018

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.



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS-EST

Spécialité

Physique

Ecole doctorale Science, Ingénierie et Environnement

Présenté par

FRANCOIS GORLIER

Pour obtenir le grade de

Docteur

RHEOLOGIE DES MOUSSES DE FLUIDES COMPLEXES

Soutenue le 6 décembre 2017 devant un jury composé de :

Mme Anniina Salonen	Rapportrice
M Guillaume Ovarlez	Rapporteur
Mme Florence Elias	Examinatrice
M Eric Clément	Examineur
M Fabrice Toussaint	Invité
M Yacine Khidas	Co-encadrant
M Olivier Pitois	Directeur de thèse

Remerciements

« Les idées expérimentales ne sont point innées. Elles ne surgissent point spontanément, il leur faut une occasion ou un excitant extérieur[...]. » Claude Bernard

Je remercie toutes les personnes qui m'ont accompagnées durant cette thèse par leur présence, leur compétence et leur amitié. Elles ont fourni, comme le dit si bien Claude Bernard, les occasions et l'excitation nécessaire pour la mise en œuvre de cette thèse.

Merci à vous membres du jury de vous être intéressés à mon travail et d'avoir pris le temps de le lire et de le juger.

Merci Olivier pour tes conseils et pour m'avoir poussé à progresser dans les sciences expérimentales, j'ai apprécié le fait de pouvoir partager ta vision des sciences. Ces années passées à tes côtés m'ont beaucoup appris.

Merci Yacine pour ton calme, tes conseils et tes astuces.

Merci David, Cédric et Christophe pour leur expertise et leur investissement dans la construction des dispositifs expérimentaux.

Merci à Lucie Ducloué et Benjamin Haffner pour avoir posé un solide socle expérimental sur lequel on peut bâtir une thèse.

Merci à mes quatre co-bureaux. Manu, deux semaines c'est pas long mais ça forge des liens. Rémy, je te prends quand tu veux au quizz musical. Louise, j'ai hâte de lire tes bouquins.

Blandine qui m'a converti au chocolat Poulain et aux gâteaux nordiques en commentant les expériences, j'ai réussi tant bien que mal à continuer à prendre du chocolat sans parler de mousses.

Un merci chaleureux aux thésards de l'équipe mousse Asmaa et Aymeric avec qui j'ai adoré discuter et plus globalement aux Marie² et Guillaume², à Meng, Jenifer, Ihlam, Yousra, Mathilde, Michel, Gaétan, Thibault, Jules, Simon, Oumar, Xiao, Francesco et Nidal, j'espère que vous y êtes tous. Vous avez tous été fantastiques !

Spécial dédicace à Benoit, si tu m'entends sache que je t'ai abreuvé d'eau plate jusqu'au dernier jour...enfin quand j'y pensais...

Merci à ma femme Clémence pour sa patience, les longues heures à écouter le récit de mes expériences, ainsi que pour son amour et la force qu'elle m'a apportée pendant ces trois ans.

Enfin une pensée pour ma famille, bien que la distance nous sépare, je sais que vous étiez là !

Table des matières

Table des matières	5
Introduction générale.....	8
Chapitre I. Etat de l'art.....	10
I. Mousses.....	10
A. Mousses aqueuses	10
1. Interfaces et tensio-actifs.....	11
a) Tension de surface.....	11
b) Tensio-actifs.....	11
2. Structures et Géométries.	12
3. Pression osmotique	15
4. Drainage	18
a) Perméabilité	19
b) Expériences de drainage.....	21
5. Rhéologie.....	23
a) Déformation et mise en écoulement de la mousse aqueuse.....	23
b) Elasticité linéaire	25
c) Viscoélasticité linéaire.....	25
d) Mousse aqueuse en écoulement	26
B. Mousses de liquides complexes.....	27
1. Stabilité.....	27
2. Drainage	28
3. Rhéologie.....	31
C. Mousses solides.....	33
II. Suspensions.....	35
A. Suspension de grain.....	35
B. Suspensions de bulles.....	36
e) Rhéologie.....	36
C. Rhéologie des suspensions dans des fluides à seuil.....	37
Chapitre II. Matériaux et Méthodes.....	41
I. Mesures de rhéologies.	41

A.	Calcul de la contrainte et de la déformation.....	41
1.	Cas des matériaux à réponse linéaire.....	41
a)	Les plans parallèles.....	42
b)	La géométrie de vane.....	43
2.	Cas des matériaux mis en écoulement.....	44
3.	Détermination des paramètres rhéologiques.....	45
B.	Séquences de mesures.....	46
1.	Mesures oscillatoires.....	46
2.	Mise en écoulement à taux de cisaillement constant.....	47
II.	Composants des mousses de fluides complexes.....	49
A.	Mousse aqueuse.....	49
1.	Génération et caractérisation de la mousse aqueuse.....	49
a)	Dispositif de génération.....	49
b)	Formulation de la phase continue.....	50
c)	Mesure de la taille des bulles.....	51
d)	Mesure de la fraction en gaz.....	52
2.	Outil numérique de mesure de la fraction de liquide.....	54
3.	Mesures rhéologiques sur la mousse aqueuse.....	58
B.	Emulsion.....	62
1.	Génération de l'émulsion mère.....	62
2.	Mesure de la taille des gouttelettes.....	63
3.	Mise en place d'un dispositif milifluidique de dilution.....	65
4.	Mesures rhéologiques sur les émulsions.....	66
C.	Suspensions de grains.....	68
III.	Systèmes générés : Mousses de fluide complexe.....	69
A.	Mousses de grains.....	69
1.	Dispositif de mélange.....	69
2.	Structures observées.....	71
3.	Caractérisation des mousses de grains.....	73
a)	Mesures de rhéologie.....	73
b)	Mesure de fraction de grains.....	76
B.	Mousse d'émulsion.....	78

1.	Dispositif de mélange	78
2.	Structure des mousses d'émulsion.	80
3.	Mesures de la fraction d'huile et de la fraction de gaz	82
4.	Mesures de rhéologie.....	83
Chapitre III.	Elasticité linéaire des mousses de grains	84
I.	Introduction.....	84
II.	Article sur l'élasticité linéaire des mousses de grains percolés	85
III.	Articles sur l'impact de la transition d'exclusion sur l'élasticité linéaire	96
IV.	Annexe.....	111
A.	Transition d'exclusion.....	111
B.	Percolation de rigidité	111
Chapitre IV.	Elasticité linéaire des mousses d'émulsion	113
I.	Introduction.....	113
II.	Article sur l'élasticité des mousses d'émulsion.....	114
III.	Annexe.....	130
A.	Contribution élastique des bulles.....	130
B.	Unification des données.....	130
Chapitre V.	Contrainte seuil des mousses de fluides complexes	132
I.	Introduction.....	132
II.	Mise en écoulement des mousses de fluides complexes.....	132
A.	Mousse d'émulsion	132
B.	Mousses de suspension.....	133
III.	Article sur la contrainte seuil des mousses de fluides complexes	136
Conclusion générale		153
Chapitre VI.	Bibliographie.....	155

Introduction générale

La mousse est un matériau surprenant : léger, car constitué de nombreuses bulles ; bénéficiant d'une grande surface d'interface au regard de son volume ; caractérisé par des propriétés d'écoulement uniques. Ainsi, sa place est centrale dans l'industrie, que ce soit à des fins d'isolation thermique et acoustique, de récupération du pétrole ou encore d'extraction des minerais par flottation. L'optimisation rationnelle de chacun de ces processus industriels nécessite de connaître les propriétés rhéologiques de la mousse utilisée. Cette rhéologie est intimement liée à la nature du milieu interstitiel choisi, qui est dans la grande majorité des cas un fluide complexe.

Or dans la plupart des études portant sur la rhéologie des mousses, le milieu interstitiel est soit purement liquide soit purement élastique. Peu d'études portent sur la rhéologie des mousses de fluides complexes, et les données sont encore trop peu nombreuses pour pouvoir déterminer avec exactitude l'effet du fluide complexe sur la rhéologie de la mousse

L'objet de cette thèse est d'approfondir la compréhension de la rhéologie des mousses de fluides complexes, des faibles déformations jusqu'à leur mise en écoulement.

Pour découpler l'impact des bulles et du milieu interstitiel sur le comportement rhéologique des mousses, nous avons choisi de générer des mousses modèles. Ces mousses ont une taille de bulles contrôlée et sont mélangées soit avec une suspension (dont on peut modifier la taille des particules), soit avec une émulsion (fluide à seuil) dont on connaît les propriétés rhéologiques.

Le premier chapitre est bibliographique, il décrit la structure et la rhéologie des mousses aqueuses et solides. Les travaux effectués sur la rhéologie des fluides complexes aérés y sont détaillés, notamment ceux sur les mousses de grains et les suspensions de bulles dans des fluides à seuil.

Le second chapitre est consacré aux méthodes expérimentales : la production des mousses de fluides complexes modèles et le protocole de mesure rhéologique. Nous verrons que la préparation de la mousse aqueuse et du fluide complexe est aussi importante que l'étape de mélange pour la réalisation des matériaux aérés finaux.

Le chapitre trois traite des résultats expérimentaux sur les mousses de grains. Dans un premier temps les paramètres de contrôle rhéologiques sont établis, le module élastique et la contrainte seuil des grains dépendent du rapport entre la taille caractéristique du réseau interstitiel et la taille des grains, ainsi que de la fraction volumique en grains et en gaz de la mousse. Puis la rhéologie des mousses de grains est décrite en fonction de la localisation et des structures que forment les grains dans la mousse.

Le chapitre quatre expose les résultats sur les mousses d'émulsion. La rhéologie de ces mousses est pilotée par un couplage entre l'élasticité de la matrice d'émulsion et l'élasticité capillaire des bulles. Il est établi que les paramètres de contrôle de la rhéologie des mousses d'émulsion sont la fraction de gaz

et le nombre capillaire élastique. Un modèle empirique est proposé pour décrire le module élastique de ces mousses.

Le chapitre cinq analyse la contrainte seuil des mousses de fluides complexes. Les squelettes de grains et d'émulsion sont traités comme des fluides à seuil piégés dans le réseau de la mousse. Une expression empirique dépendante du nombre capillaire de Bingham, du ratio de taille entre les bulles et les particules et de la fraction en gaz est proposée pour décrire l'évolution de la contrainte seuil.

Chapitre I. Etat de l'art

I. Mousses

Les mousses sont des matériaux biphasiques constitués d'une phase continue liquide ou solide et d'une phase gazeuse. La phase gazeuse est dispersée sous forme de bulles (ou de pores) et sa fraction volumique est suffisamment élevée pour que les bulles soient en contact. Cet état est généralement atteint lorsque la fraction volumique de gaz s'approche de la fraction volumique d'empilement aléatoire, dont la valeur vaut environ 0,64 pour des sphères solides de même taille. Cependant, contrairement aux particules solides, les bulles sont déformables. En changeant de forme, elles peuvent atteindre une fraction de gaz ϕ proche de 1. Les bulles alors initialement sphériques ($\phi < 0,6$), se facettent et deviennent polyédriques ($\phi \rightarrow 1$). La phase continue est principalement contenue dans les arrêtes des polyèdres et forme un véritable réseau (Figure 1).

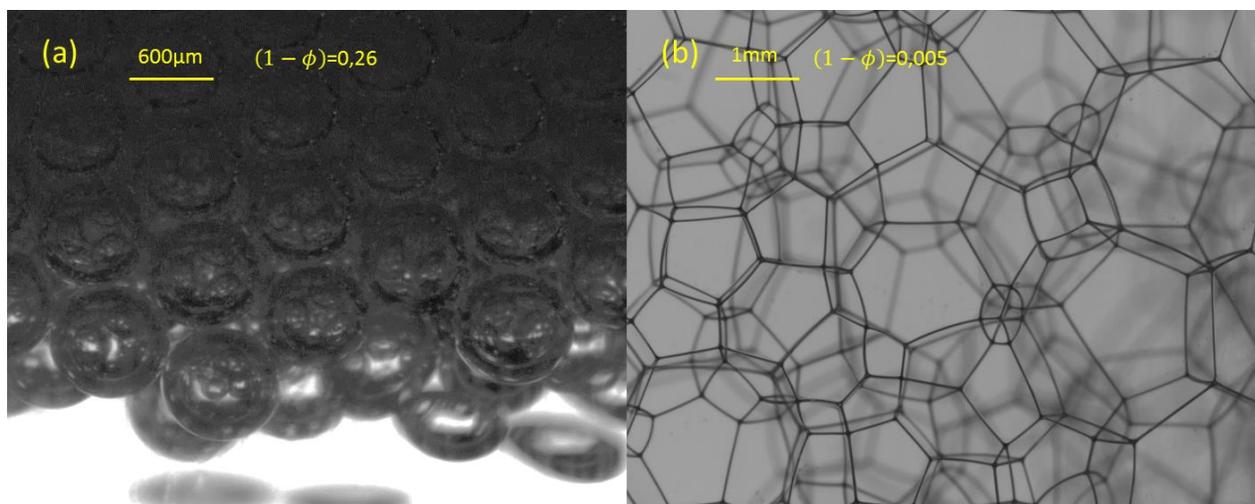


Figure 1 : (a) « Pied » de la mousse aqueuse : les bulles sont sphériques et la mousse ordonnée à une fraction liquide de 0,26 (b) Mousses sèche : fraction de liquide inférieure au pourcent.

A. Mousses aqueuses

Les mousses liquides sont des systèmes divisés constitués d'un grand nombre de bulles en contact ; elles se structurent en fonction de la dispersion de taille des bulles et de leur fraction de gaz. Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'origine des propriétés interfaciales des bulles ainsi qu'aux structures de mousse observées, puis nous décrirons les conséquences de ces propriétés interfaciales sur l'écoulement de liquide à travers la mousse et sur l'écoulement de la mousse elle-même.

1. Interfaces et tensio-actifs

a) Tension de surface

Lorsque deux fluides immiscibles sont en contact, une interface fluide-fluide est créée. Au niveau de cette interface les molécules présentes dans chaque fluide ne sont pas dans le même état que les molécules contenues dans le volume, ces dernières étant entièrement entourées de molécules identiques. La cohésion préférentielle des molécules de même type à l'interface génère une énergie de surface ($J.m^{-2}$), elle-même à l'origine de la tension de surface $\gamma(N.m^{-1})$. Il en résulte qu'une augmentation de l'aire de l'interface dS entraîne une augmentation de l'énergie du système $dE_{surface}$ (eq. 1)

$$dE_{surface} = \gamma dS \quad \text{eq. 1}$$

Ainsi, en cas d'inclusion immiscible d'un fluide dans un autre fluide, le système tend à réduire l'énergie superficielle des interfaces. Le système diminue donc le nombre d'inclusions par murissement^a et coalescence^b ou minimise leur rapport volume/surface en les rendant aussi sphériques que possible. En 1806, Laplace et Young[1] donnent d'ailleurs la relation qui permet de relier la courbure de l'interface à la tension de surface et à l'écart de pression de part et d'autre de l'interface.

$$P_a - P_b = 2\gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{eq. 2}$$

Avec P_a et P_b les pressions de part et d'autre de l'interface, r_1 et r_2 les rayons de courbures principaux de la surface au point considéré.

b) Tensio-actifs

L'état métastable des mousses liquides est dû à la présence de molécules stabilisatrices nommées tensio-actifs. Les tensio-actifs sont bien souvent des molécules amphiphiles, avec une tête hydrophile et une queue hydrophobe (Figure 2.a), qui se positionnent à l'interface entre le liquide et le gaz ; elles peuvent permettre d'éviter la coalescence des bulles. Grâce aux tensio-actifs, les bulles peuvent se déformer et créer des films stables. L'origine de cette stabilité et de la non coalescence des bulles de la mousse se trouve être les interactions répulsives entre les têtes des tensio-actifs, celles-ci sont de nature stérique ou électrostatique (Figure 2.b). L'épaisseur du film dépend donc des tensio-actifs utilisés ; il est

^a Echange de gaz entre les bulles par diffusion, les bulles de petit volume transfèrent leur gaz aux bulles les plus volumineuses.

^b Fusion des bulles.

généralement de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour des tensio-actifs qui bénéficient d'une répulsion électrostatique [2].

Par ailleurs une fois positionnés à l'interface, les tensio-actifs diminuent l'aire effective d'interface, donc la tension de surface (Figure 2.c). L'augmentation de la concentration des tensio-actifs en solution conduit à une augmentation de l'adsorption des tensio-actifs à l'interface et entraîne une diminution de la tension de surface. Il existe tout de même une limite de concentration au-delà de laquelle l'interface est saturée de tensio-actifs ; les tensio-actifs s'agrègent alors en volume et forment des micelles : cette concentration est appelée concentration micellaire critique (C.M.C). Pour stabiliser une mousse contre la coalescence, il est nécessaire de se situer au-delà de la CMC, de telle sorte que l'ensemble des interfaces liquide-gaz soient couvertes par les tensio-actifs.

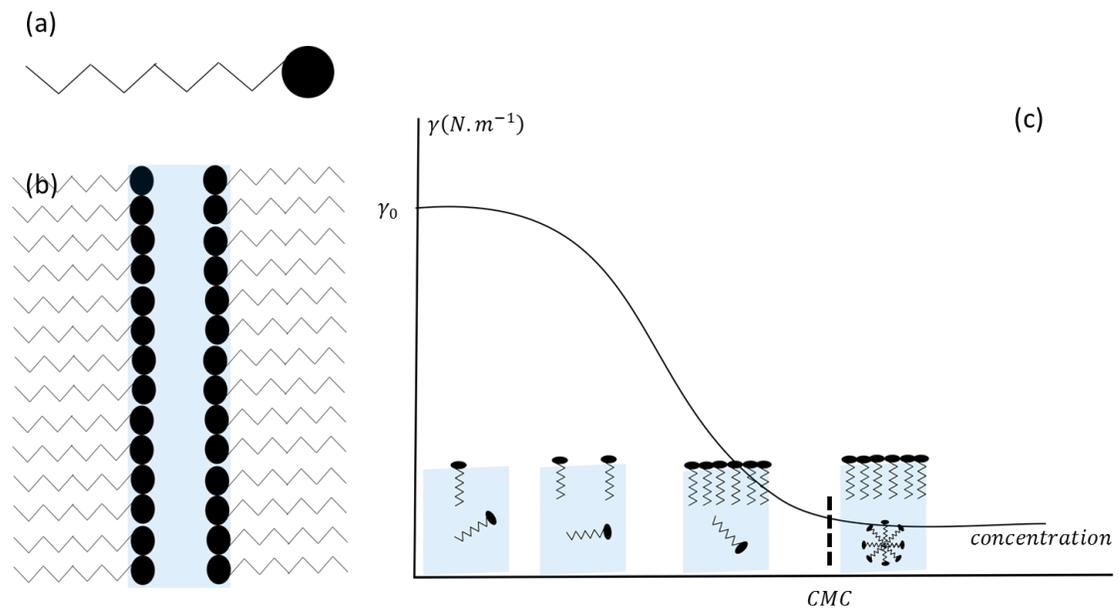


Figure 2 : (a) Schéma d'un tensio-actif (b) film de liquide stabilisé par les tensio-actifs (c) Courbe de variation de la tension de surface d'une interface liquide-gaz en fonction de la concentration de tensio-actif.

2. Structures et Géométries.

Les structures et géométries de la mousse aqueuse ont principalement été décrites pour des mousses possédant une faible fraction de liquide $\phi_l = 1 - \phi \ll 0,1$. Dans ses expériences réalisées en 1873[3], Joseph Plateau décrit la structure des mousses aqueuses de savon dites « sèches », c'est-à-dire avec une fraction de liquide $\phi_l < 0,01$. Les bulles de la mousse sont alors polyédriques. Il distingue les éléments de structure suivants : les films, qui sont les zones de contact entre les bulles ; les bords de Plateau, qui sont les arrêtes des polyèdres et correspondent à l'intersection de 3 films ; et les nœuds, ou vertex, qui correspondent aux coins des polyèdres et sont l'intersection de 4 bords de Plateau. Il remarque que pour

minimiser l'énergie liée aux interfaces et être à l'équilibre de pression et de force de tension localement, les mousses doivent répondre à 3 lois :

- La courbure des films de la mousse doit répondre à la loi de Laplace (eq. 2)
- Au niveau des bords de Plateau, les films se coupent avec un angle de 120°
- Au niveau des nœuds, les bords de Plateau se croisent avec un angle de $109,5^\circ$

Ces lois restent valables jusqu'à une fraction de liquide de quelques pourcents, malgré l'épaississement des bords de Plateau et l'augmentation de volume des nœuds.

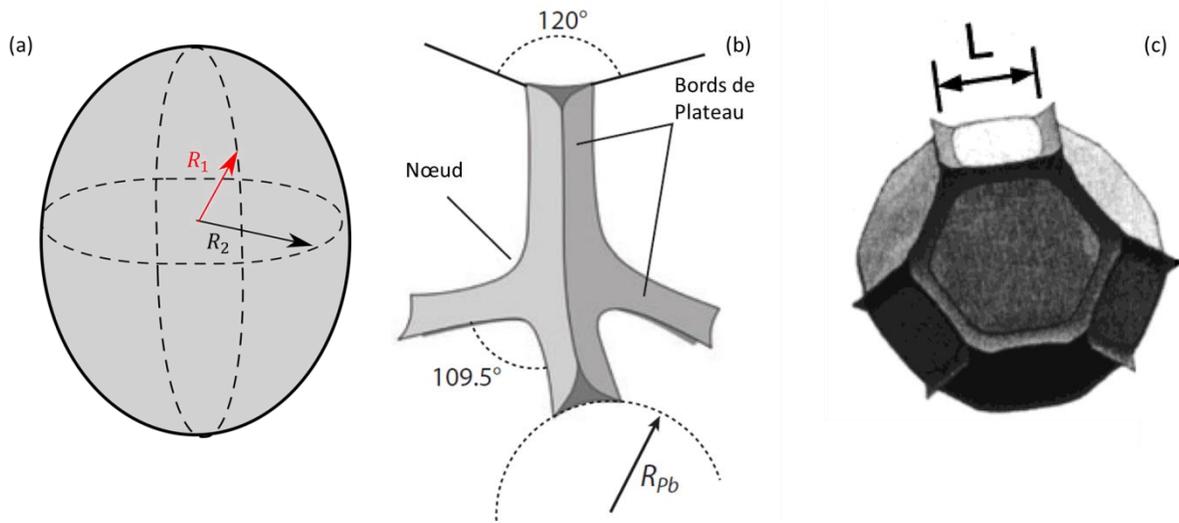


Figure 3 : (a) Schéma d'une interface dont la courbure est caractérisée par deux rayons R_1 et R_2 (b) Schéma d'un bord de Plateau qui illustre les lois de Plateau, issu de [4] (c) Cellule de Kelvin, figure de A.Kraynik dans une communication privée.

Kelvin a montré que les mousses sèches constituées d'une seule taille de bulle s'organisent en cellules cubiques centrées à 14 faces, dont 6 carrées et 14 hexagonales (Figure 3.c). Ces cellules appelées cellules de Kelvin permettent un pavage en volume et minimisent bien l'énergie du système. Bien qu'il existe d'autres formes de cellules légèrement moins coûteuses en énergie [5], les cellules de Kelvin sont les structures observées expérimentalement.

Les caractéristiques de la structure de la cellule de Kelvin sont essentielles pour décrire le réseau interstitiel des mousses sèches. La connaissance de la longueur des bords de Plateau l_p permet de calculer sa surface S_{Kelvin} , son volume V_k et son rayon équivalent R_b .

$$S_{Kelvin} = 8 \frac{3\sqrt{3}}{2} l_p^2 + 6l_p^2 \quad \text{eq. 3}$$

$$V_k = 8\sqrt{2} l_p^3 \quad \text{eq. 4}$$

$$R_b = l_p (6\sqrt{2}/\pi)^{0.33} \quad \text{eq. 5}$$

Si l'on s'intéresse maintenant à la forme et aux volumes des bords de Plateau de la cellule de Kelvin, il est possible de calculer la section des bords de Plateau, en considérant que la section du bord de Plateau est inscrite dans un triangle équilatéral et que les rayons de courbure des parois du bord de Plateau sont égaux (Figure 4) :

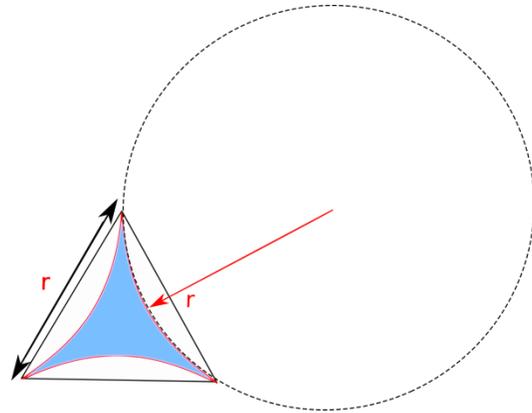
$$\text{Section} = (\sqrt{3} - \pi/2)r^2 \quad \text{eq. 6}$$


Figure 4 : Schéma d'une coupe de bord de Plateau, les rayons de courbure r de chacune des faces sont égaux et la seconde loi de Plateau sur l'angle de raccordement des films à 120° est respectée.

De l'eq. 6 et connaissant la longueur des bords de Plateau l_p , on déduit le volume d'un bord de Plateau

$$V_{bdp} = \text{Section} * l_p \quad \text{eq. 7}$$

Le volume d'un nœud peut être calculé en plusieurs étapes, en considérant d'abord le volume du pore tétraédrique $V_{tétra}$ formé par 4 billes accolées de rayon R_{bille} (trois sur le même plan et une posée au-dessus, en pyramide).

$$V_{tétra} = 0.21R_{bille}^3 \quad \text{eq. 8}$$

Puis en considérant que le rayon équivalent est $R_{bille} = 0,15r$, on obtient l'expression du volume d'un nœud V_n :

$$V_n = 0.32R^3 \quad \text{eq. 9}$$

Enfin on s'intéresse à la fraction volumique de liquide de la cellule de Kelvin que l'on peut calculer en faisant le rapport entre le volume des bords de Plateau et le volume de la cellule. La fraction de liquide peut être obtenue à l'aide des volumes précédemment décrits : $\phi_l = (V_{bdp} + V_n)/V_k$ (On néglige les

films du fait de leur épaisseur d'une dizaine de nanomètres) ; ou à l'aide de Surface-Evolver^c, sous la même condition de volume de films négligeable :

$$\phi_l = 0.171 \left(\frac{r}{l}\right)^2 + 0.20 \left(\frac{r}{l}\right)^3 \quad \text{eq. 10}$$

Pour des fractions de liquide inférieures à 0,01, il est possible de négliger le second terme de l'eq. 10. A l'aide de l'eq. 5, on peut alors relier le rayon de courbure des bords de Plateau à la fraction liquide par l'expression suivante :

$$r = R_b \sqrt{\phi_l / 0.33} \quad \text{eq. 11}$$

La structure de Kelvin est observable jusqu'à une fraction de liquide de 0,06. Au-delà et en règle générale, la structure de la mousse se modifie ; pour les mousses monodisperses humides, les structures observées s'approchent de cellules cubiques faces centrées ou de cellules hexagonales compactes[6]. En effet, lorsque le motif de bulles est influencé par la présence d'une paroi plane, on peut observer les 2 structures en fonction de la fraction volumique de gaz[7].

3. *Pression osmotique*

Quand la fraction volumique de gaz dépasse la fraction d'empilement (0,74 pour les mousses ordonnées cubique face centrée et 0,64 pour les mousses désordonnées), les bulles sont déformées et l'énergie libre du système augmente. La différence de rayon de courbure entre les films et les bords de Plateau entraîne une dépression générale qui maintient le liquide dans la mousse.

Cet effet peut être quantifié : si on met de la mousse sèche en contact avec une membrane semi-perméable au-dessus de laquelle est placée de la phase continue, on observe un flux de liquide allant du réservoir de phase continue à la mousse (Figure 5). La pression osmotique est alors définie comme la pression à appliquer sur la membrane pour compenser l'échange de fluide.

^c C'est un programme qui permet notamment d'observer l'évolution des surfaces qui possèdent une tension de surface, d'un état initial défini par l'utilisateur à l'état qui correspond à un minimum d'énergie.

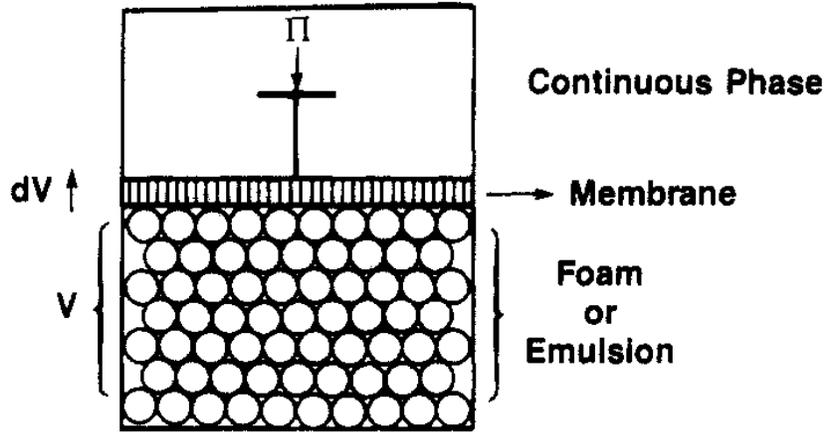


Figure 5 : Membrane semi-perméable qui sépare la mousse de la phase continue[8]

La pression osmotique varie en fonction de la fraction de liquide dans la mousse. La valeur de la pression osmotique est proportionnelle à γ/R et dépend de la variation de l'aire des interfaces du système. Ainsi pour toutes émulsions en d dimensions on obtient[2] :

$$\frac{\Pi(\phi)R}{\gamma} = d\phi^2 \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\frac{A(\phi)}{A_0} \right] \quad \text{eq. 12}$$

Avec A_0 l'aire des bulles si elles étaient sphériques et $A(\phi)$ l'aire réelle des bulles. Ainsi plus la fraction de liquide diminue, plus les bulles sont comprimées et plus la pression qu'elles exercent pour retrouver leur forme est importante : la pression osmotique augmente.

Les expériences et simulations ont permis de donner une expression de la pression osmotique sur l'ensemble de la gamme de ϕ des mousses :

$$\Pi(\phi) = \alpha \frac{\gamma}{R} (\phi - \phi_c)^\beta / \sqrt{(1 - \phi)} \quad \text{eq. 13}$$

Avec, pour la structure cubique face centrée $\alpha=7,3$, $\beta=2$ et $\phi_c = 0,74$ [9], et pour les mousses désordonnées $\alpha \cong 3,5$, $\beta = 2,5$ et $\phi_c = 0,64$ [10].

La Figure 6 montre que cette expression ajuste bien les pressions osmotiques de ce système.

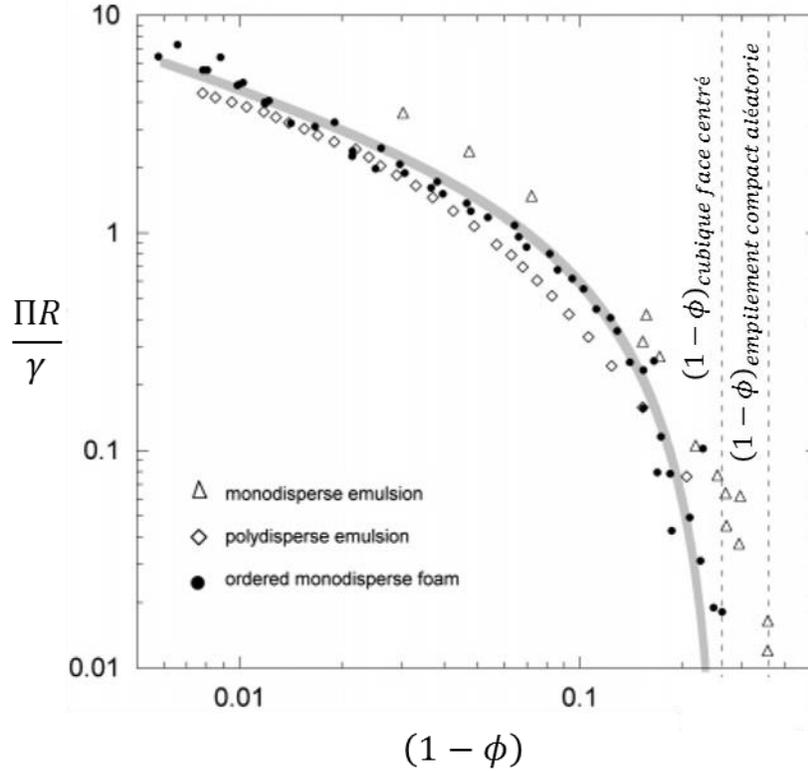


Figure 6 : Comparaison des pressions osmotiques réduites obtenues pour les émulsions et les mousses. Les triangles correspondent aux expériences avec de l'émulsion monodisperse ($R=0,48 \mu\text{m}$); les losanges correspondent à l'émulsion polydisperse avec ($R_{32} = 44,7 \mu\text{m}$, le nombre adimensionné est calculé à partir du rayon de Sauter); les ronds correspondent aux mousses monodisperses ordonnées ($R=150 \mu\text{m}$). La ligne grise correspond à l'eq. 13. Figure issue de [9].

Lorsque les mousses sont « sèches » la dépression à l'origine de la pression osmotique est principalement due au rayon de courbure des bords de Plateau car $r \ll R$. Une l'expression simplifiée de l'eq. 14 que l'on peut réécrire à l'aide de l'eq. 11 est alors obtenue pour des cellules de Kelvin (eq. 15)

$$\Pi(\phi \rightarrow 1) = \frac{\gamma}{r} \quad \text{eq. 14}$$

$$\Pi(\phi) = \gamma/r = \frac{\gamma\sqrt{(1-\phi)}}{1,74R_v} \quad \text{eq. 15}$$

Plus généralement, la mousse draine ou absorbe du liquide jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint entre la force de gravité qui s'applique sur le liquide de densité ρ , la poussée d'Archimède et la pression osmotique. Sur une petite distance de l'axe verticale z , on a[8] :

$$d\Pi = \Delta\rho g[1 - \phi_l(z)]dz. \quad \text{eq. 16}$$

Cet équilibre détermine les profils de fraction de liquide dans la mousse aqueuse.

La pression osmotique peut également être considérée comme la pression de confinement qui s'exerce sur les bulles de la mousse. Elle est à l'origine de l'apparition des films et donc des propriétés rhéologiques de la mousse. Certains auteurs ont notamment mis en évidence une corrélation entre la pression osmotique et le module élastique des mousses et des émulsions sans que les résultats soient encore parfaitement compris[11].

4. Drainage

Le drainage des mousses aqueuses correspond à l'écoulement de la phase continue de la mousse et la remontée des bulles sous l'action de la gravité: le liquide s'écoule irréversiblement vers le bas et la fraction du liquide diminue à mesure que le drainage s'effectue. Pour modéliser cet écoulement, on considère que la mousse est un milieu poreux. Par analogie avec les milieux poreux classiques, on considère les bulles comme la matrice solide du milieu poreux et le réseau de la mousse comme le « vide » dans lequel le liquide s'écoule. Toutefois, la mousse possède la particularité d'avoir un réseau déformable, sa forme change à mesure que le liquide s'écoule.

Henry Darcy a montré lors de ses expériences de 1856 [12] qu'un milieu poreux indéformable est caractérisé par une perméabilité k . Cette dernière permet de déterminer la vitesse U^d de l'écoulement d'un liquide de viscosité η en fonction du gradient de pression appliqué au liquide $\vec{\nabla}P$.

$$\vec{U} = -\frac{k}{\eta} \vec{\nabla}P \quad \text{eq. 17}$$

Sur le même principe qu'Henry Darcy, il est possible de déterminer la vitesse d'écoulement du liquide dans la mousse.

$$\vec{U} = -\frac{k(\phi)}{\eta} (\vec{\nabla}\Pi(\phi) - \rho\vec{g}) \quad \text{eq. 18}$$

Cette expression de la vitesse du liquide reflète l'origine du gradient de pression de la mousse qui est la compétition entre la gravité et la pression osmotique du système, ainsi que la dépendance de la perméabilité à la fraction de gaz.

Pour décrire l'évolution de la fraction de liquide dans la mousse en fonction du temps et de l'espace, on utilise l'équation de drainage. Cette dernière est obtenue en injectant la vitesse de l'équation de Darcy (eq. 18) dans l'équation de continuité :

^d U est la vitesse débitante et non de la vitesse dans les bords de Plateau u . La vitesse débitante est reliée à la vitesse moyenne du liquide dans les bords de Plateau par la relation suivante : $U = \overline{u}(1 - \phi)$

$$\frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{U}) = 0 \quad \text{eq. 19}$$

a) Perméabilité

La loi de Darcy est une loi d'écoulement macroscopique, or pour établir l'expression de la perméabilité il faut considérer l'ensemble des écoulements locaux de la mousse au niveau des nœuds, des bords de Plateau et des films. Bien que la perméabilité dépende d'abord de la forme du réseau liquide, donc de ϕ , Leonard et Lemlich [13] ont montré qu'elle varie également en fonction du profil de vitesse des écoulements dans la mousse. Les auteurs font l'hypothèse que la vitesse du liquide drainant est non-nulle au niveau des parois des bulles, les parois sont qualifiées de « mobiles » et leur mobilité affecte les profils de vitesse du liquide dans les bords de Plateau. La mobilité des parois M est qualitativement évaluée par le rapport suivant $M = \eta r / \eta_{\text{surf}}$ avec η_{surf} la viscosité de surface de la bulle. Ainsi lorsque $M \ll 1$, les parois sont « rigides » et l'écoulement dans les bords de Plateau est un écoulement de Poiseuille tandis que lorsque $M \gg 1$ les parois sont mobiles et n'entravent pas l'écoulement, de sorte que l'écoulement sera de type bouchon (Figure 7).

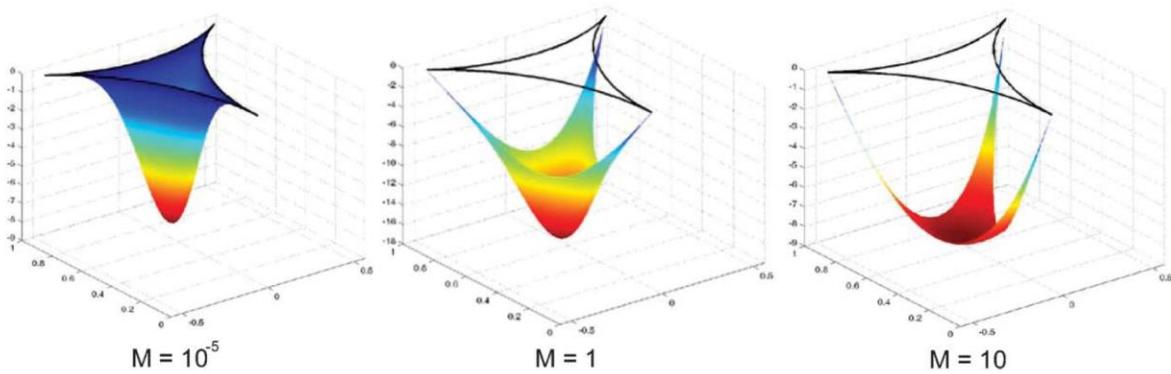


Figure 7 : Simulation des profils de vitesses du liquide qui draine dans un bord de Plateau vertical en fonction de la mobilité de surface des parois[14]

Il résulte de ces observations deux modèles distincts pour la perméabilité, (1) le modèle des canaux, lorsque les parois sont considérées comme totalement « rigides » et que la mousse est sèche : la dissipation a lieu principalement dans les bords de Plateau (2) le modèle des nœuds, lorsque les parois sont « mobiles » ou que la mousse est plus humide : la dissipation se fait principalement dans les nœuds[15][16]. Il semble d'ailleurs possible de passer d'un modèle à l'autre par une simple augmentation de la viscosité du liquide[17]

i. Le modèle de perméabilité des canaux.

On peut obtenir la perméabilité d'un réseau de cylindres orientés aléatoirement à partir de l'équation de Navier et Stokes par identification avec la loi de Darcy[6] ; l'expression de cette perméabilité est généralisable quelle que soit la géométrie de la section des canaux :

$$k \propto S\phi_l \quad \text{eq. 20}$$

Avec S la section des canaux.

Si l'on considère une mousse très « sèche » pavée de cellule de Kelvin, il est possible de lier son rayon de courbure à sa fraction volumique en gaz à l'aide de l'eq. 11 et de l'eq. 6. On en déduit l'expression de la section d'un bord de Plateau :

$$Section \propto \phi_l R_b^2 \quad \text{eq. 21}$$

L'expression de la section est ensuite utilisée conjointement avec l'eq. 20 pour obtenir l'expression de la perméabilité dans le cas des canaux [6].

$$k \propto R_b^2 \phi_l^2 \quad \text{eq. 22}$$

ii. Le modèle des nœuds

Lorsque la dissipation se fait dans les nœuds, les conditions limites au niveau de la paroi des bulles imposent l'expression de la perméabilité suivante[15] :

$$k \propto S\sqrt{\phi_l} \quad \text{eq. 23}$$

En utilisant conjointement cette équation et l'eq. 21, on en déduit que la perméabilité est proportionnelle à la fraction de liquide à puissance 3/2 :

$$k \propto R_b^2 \phi_l^{3/2} \quad \text{eq. 24}$$

Les résultats de nombreuses expériences de drainage ont été reportés sur la Figure 8[18]. On remarque d'une part que la perméabilité diminue en même temps que la fraction liquide, ce qui correspond au rétrécissement du réseau de la mousse aqueuse et donc à l'augmentation de sa résistan

ce hydraulique, et d'autre part que les lois de puissance qui décrivent l'évolution des perméabilités sont bornées par les puissances 3/2 et 2 en fonction du mélange de tensio-actifs utilisé. Entre ces deux cas extrêmes, les raisons invoquées pour la variation de perméabilité sont multiples et souvent en rapport avec le système étudié.

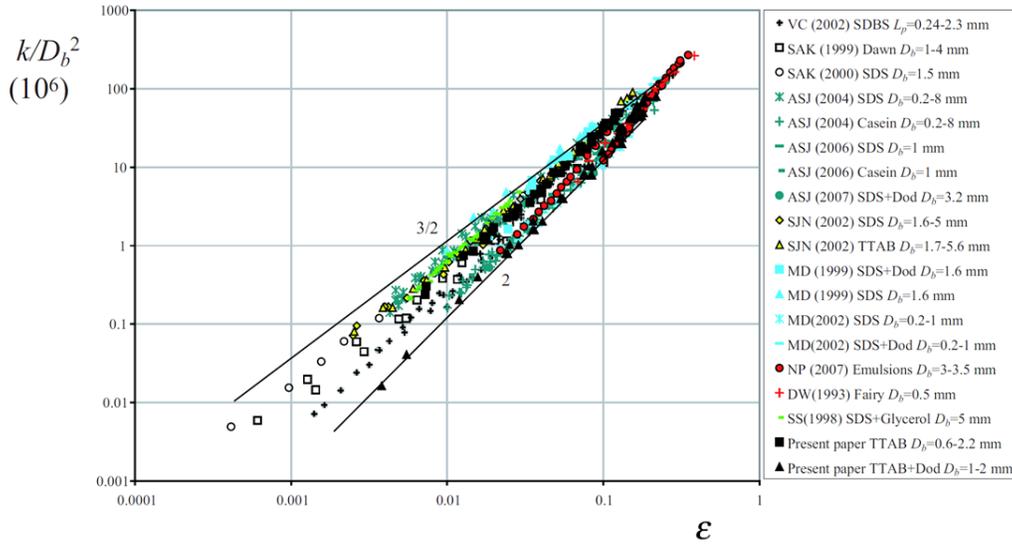


Figure 8 : Variation de la perméabilité divisée par le diamètre des bulles au carré en fonction de la fraction de liquide dans une mousse aqueuse, figure issue de [4]. Pour tester l'effet de la mobilité aux parois de nombreux tensio-actifs ont été utilisés. Avec D_b le diamètre des bulles, ϵ la fraction liquide.

L'évolution de la perméabilité d'une mousse en fonction de la fraction de liquide peut également être abordée de manière purement empirique : on obtient une expression valable pour l'ensemble de la gamme des fractions de liquide de la mousse. Cette formule a été utilisée pour décrire la perméabilité respectivement pour des interfaces mobiles et non-mobiles [19]:

$$k(\phi_l) = \frac{(\phi_l)^{3/2} D_b^2}{1700(1 - 2,7(\phi_l) + 1,37(\phi_l)^2)^2} \quad \text{eq. 25}$$

$$k(\phi_l) = \frac{(1 - \phi_l)^2 D_b^2}{1248(1 - 2,15(\phi_l) + 2,2(\phi_l)^2)^2} \quad \text{eq. 26}$$

b) Expériences de drainage

i. Drainage forcé

Le drainage forcé consiste à imbiber de la mousse sèche par le haut, le front de propagation de drainage est alors aisément observable, les bords de plateau qui s'épaississent diminuent la transparence de la mousse (Figure 9).

Cette technique a un double avantage, elle permet de mesurer la vitesse de propagation du front et de suivre les changements de morphologie de la mousse avec les variations de fraction de liquide [20].

Un état stationnaire s'installe. Il en découle que le front de drainage se propage à vitesse constante et qu'au-dessus de lui la fraction de gaz de la mousse aqueuse est constante (Figure 9.b).

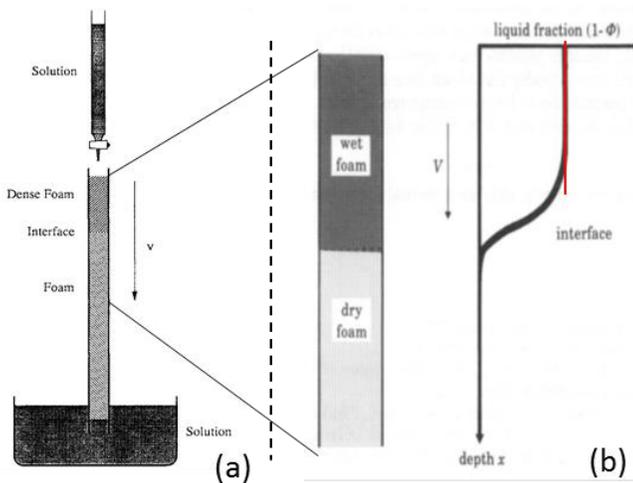


Figure 9 : Schéma d'une expérience de drainage forcé (a) Du liquide est ajouté en haut d'une colonne de mousse, on observe clairement le front de liquide qui s'écoule dans la mousse[20] (b) La fraction de liquide au-dessus du front de drainage est constante[21]

Il est possible d'exprimer la vitesse de propagation de ce front de drainage en utilisant la loi de Darcy et en négligeant le gradient de pression lié aux forces capillaires (la fraction de liquide au-dessus du front étant constante). L'eq. 18 s'écrit alors :

$$u = \frac{k(D_b, \phi) \rho g}{\phi \eta} \quad \text{eq. 27}$$

On peut alors calculer la perméabilité connaissant la fraction de liquide imposée et les caractéristiques de la phase continue (η et ρ)[19].

ii. Drainage libre

L'expérience de drainage libre consiste à générer une certaine hauteur de mousse à fraction de liquide constante, puis à observer drainer la mousse par gravité. La fraction de liquide constante peut être obtenue en injectant du liquide en haut de la colonne comme pour le drainage forcé[21]. Pour commencer l'expérience, il suffit d'arrêter l'imbibition en haut de la colonne. On observe alors un front de drainage. Cependant contrairement au drainage forcé la fraction de liquide de la mousse diminue en commençant haut, elle reste constante en dessous du front de drainage (Figure 10).

Le drainage d'une telle mousse se fait en deux temps :

- Dans un premier temps on observe un front de drainage progressant du haut vers le bas de la colonne à vitesse constante, car le gradient de pression capillaire est négligeable en raison de l'uniformité de la fraction de liquide initiale.
- Lorsque que le front de drainage atteint le pied de la mousse, un second régime commence, caractérisé par la diminution de la vitesse de drainage. Cette diminution résulte de l'apparition d'un gradient de pression capillaire au fur et à mesure que la mousse draine. A l'équilibre le profil de fraction de liquide final est donné par l'eq. 28 , obtenu à partir de l'équation de

drainage (eq. 19) et de la contribution capillaire pour une mousse sèche dans une cellule de Kelvin (eq. 15)

$$(1 - \phi(z))^{-\frac{1}{2}} = (1 - \phi(0))^{-\frac{1}{2}} + z\rho g \frac{1,74R}{\gamma} \quad \text{eq. 28}$$

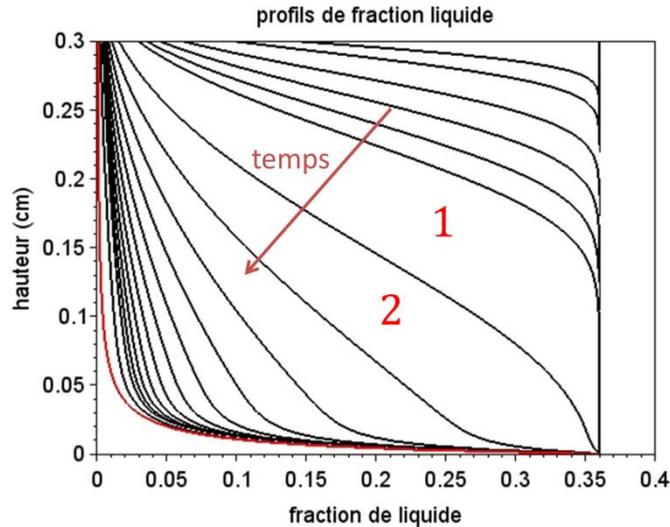


Figure 10 : A titre illustratif, variation de la fraction de liquide dans une colonne de mousse de 30cm de hauteur avec une fraction initiale de gaz de 0,64. On peut observer les deux régimes de drainage. En rouge le profil de fraction d'équilibre obtenu avec l'eq. 28.

5. Rhéologie

a) Déformation et mise en écoulement de la mousse aqueuse

Princen a montré que le cisaillement continu d'une mousse 2D conduit à l'écoulement de la mousse selon un processus local de réarrangement de bulles voisines que l'on nomme T1. Les bulles se déforment puis se chevauchent pour changer de place comme cela est illustré par la figure Figure 11.a [22], la mousse s'écoule.

Cependant, avant la mise en écoulement de la mousse, plusieurs changements structuraux sont observables:

- (1) Pour de faibles déformations les interfaces sont faiblement sollicitées, la déformation est réversible et la contrainte nécessaire à la déformation des interfaces est proportionnelle à la déformation appliquée. La mousse se comporte alors comme un solide élastique (Figure 11.b)
- (2) Lorsque la déformation augmente, sans que cela ne se généralise à l'ensemble de la mousse, des réarrangements T1 commencent à se produire. L'énergie contenue dans les interfaces est alors en partie relaxée et en partie dissipée, il s'agit de la déformation plastique irréversible. La

contrainte macroscopique nécessaire à la déformation de la mousse continue à augmenter bien que son accroissement diminue à cause des T1 (Figure 11.b)

- (3) Quand la déformation de la mousse est suffisamment importante et qu'elle atteint la déformation seuil ε_y , le processus de T1 se généralise dans toute la mousse et la mousse s'écoule. La contrainte qui était maximale au moment de la mise en écoulement macroscopique diminue éventuellement avant de devenir constante (Figure 11.b).

Le maximum de contrainte s'appelle la contrainte seuil τ_y [23] et le pic de contrainte un overshoot. En effet, pour un taux de cisaillement fixe, la contrainte nécessaire à la mise en écoulement du matériau est supérieure à celle qu'il faut appliquer au matériau quand il s'écoule. Des simulations sur des mousses aqueuses en 2D ont permis d'avancer deux hypothèses pour expliquer ce phénomène : l'orientation initiale des films dans une direction autre que celle de l'écoulement [24], qui ne suffit malheureusement pas à expliquer l'importance des overshoots, et les effets de dissipation interfaciale qui peuvent retarder le début des réarrangement T1[25].

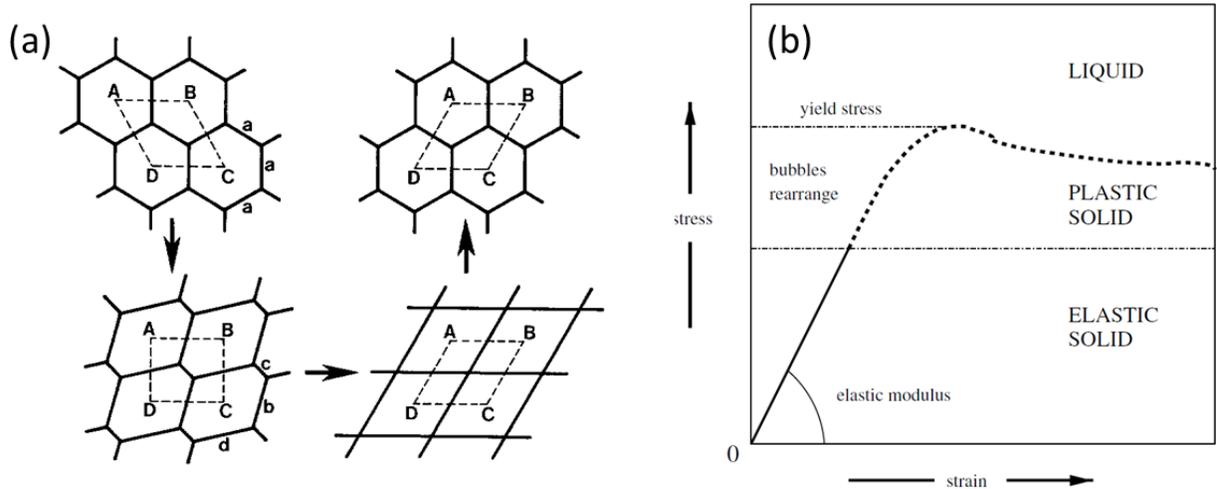


Figure 11 : (a) Schéma du réarrangement des bulles suite à un cisaillement[26] (b) Comportements de la mousse aqueuse lors de la mise en écoulement [27].

Mason et al [28] ont réalisé des expériences sur des émulsions, dont l'origine des propriétés rhéologiques est la même que pour les mousses. Ils donnent une expression semi-empirique de la contrainte seuil :

$$\tau_y = \beta \frac{\gamma}{R_b} (\phi - \phi_c)^2 \quad \text{eq. 29}$$

Avec β un préfacteur. Cette dernière atteste de l'importance des interfaces, par sa proportionnalité avec γ/R et sa dépendance en ϕ

Par ailleurs, pour des mousse désordonnées, les relations empiriques données par Saint-Jalmes et al [29] permettent de déterminer la déformation seuil ε_y

$$\varepsilon_y = \delta(\phi - \phi_c) \quad \text{eq. 30}$$

Avec δ un préfacteur qui varie entre 0,5 et 1.

b) Elasticité linéaire

L'élasticité linéaire correspond à une variation de la contrainte proportionnelle à la déformation appliquée à la mousse. Elle est mesurable pour des déformations très largement inférieures à la déformation seuil ε_y . Le module élastique dépend de quantité d'interfaces sollicitées pendant la déformation et dépend donc de ϕ et γ/R [30]. Les simulations de Kraynik [31] avec *surface evolver* ont permis de proposer une expression du module élastique lorsque $\phi \rightarrow 1$: $G = 0.5 \gamma/R_{32}$; expression qui est confirmée par les extrapolations des données expérimentales de Princen [30] et de Mason [32], respectivement sur les mousses aqueuses et sur les émulsions.

Mason et al [28] proposent une expression semi-empirique pour le module élastique.

$$G = a \frac{\gamma}{R_{32}} \phi(\phi - \phi_c) \quad \text{eq. 31}$$

Avec $a = 1,4$ lorsque les mousses sont monodisperses et $a = 1,6$ lorsque les mousses sont polydisperses.

c) Viscoélasticité linéaire.

La mousse aqueuse est viscoélastique, sa réponse à la déformation n'est pas purement élastique et comprend des phénomènes de dissipation dont les origines sont multiples. La dissipation peut être due à la viscosité du liquide interstitiel ou aux propriétés des tensio-actifs (viscosité et diffusivité)[33][34]. La mousse aqueuse exhibe donc de nombreux temps de relaxation propres aux mécanismes de dissipation à l'œuvre, qui peuvent être observés en changeant la fréquence de sollicitations oscillatoires aux faibles déformations.

Pour de petites fréquences $f < 10^{-2} Hz$, le module élastique G' diminue et le module visqueux passe par un maximum. La mousse est sollicitée sur des temps longs, elle vieillit. Les bulles se réarrangent sous l'effet du murissement et les contraintes sont relaxées ce qui explique notamment la diminution du module élastique[35][36].

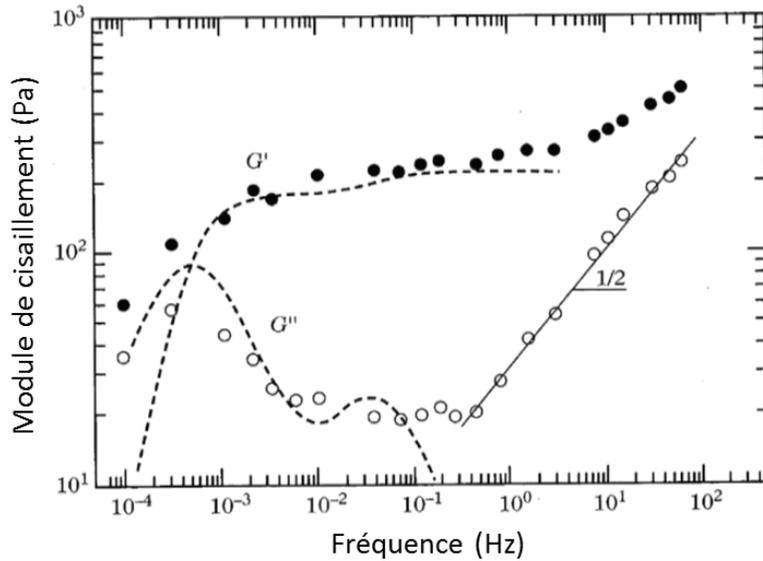


Figure 12 : Evolution du module de cisaillement en fonction de la fréquence de sollicitation aux faibles déformations pour des expériences de rhéologie oscillatoire[6]

Pour des valeurs intermédiaires de la fréquence $0,1 < f < 1 \text{ Hz}$, le module élastique atteint un plateau. Les effets du vieillissement sont beaucoup moins présents et les modules dépendent peu de la fréquence. C'est dans ces conditions que l'on peut utiliser l'éq. 31 pour déterminer le module élastique.

Lorsque la fréquence dépasse 1 Hz , le module visqueux G'' varie comme la racine carrée de la fréquence. L'origine de cette loi de puissance n'est pas encore clairement établie, il pourrait s'agir (1) d'une dissipation liée au glissement des bulles les unes sur les autres au niveau de zones faibles, selon la théorie décrite par Liu et al pour des émulsions[32], c'est-à-dire que le matériau sollicité glisse au niveau de zones fragiles créées par le désordre des bulles et réparties aléatoirement ; (2) D'un effet de l'élasticité dilatationnelle des bulles décrit par Cohen-Addad et al [37] : l'élasticité des films met en jeu les tensio-actifs qui diffusent de la phase continue vers l'interface des bulles et évolue selon le modèle de Lucassen[38], c'est-à-dire avec une loi de puissance sur la fréquence en $0,5$.

d) Mousse aqueuse en écoulement

La mousse aqueuse est un fluide à seuil non thixotrope, c'est-à-dire que son comportement rhéologique macroscopique ne dépend pas de l'histoire du matériau, sa loi de comportement peut être modélisée par l'équation d'Herschel-Bulkley.

$$\tau = \tau_y + k\dot{\epsilon}^n \quad \text{eq. 32}$$

Avec τ_y la contrainte seuil, $k\dot{\epsilon}^n$ la partie dépendante du taux de cisaillement $\dot{\epsilon}$ avec k la consistance et n un exposant. A titre d'exemple, on peut voir l'évolution typique de la contrainte seuil en fonction du taux de cisaillement pour des mousses aqueuses et des émulsions sur la Figure 13.

Les mousses aqueuses sont qualifiées de rhéofluidifiantes car l'exposant n est inférieur à 1. L'origine du caractère rhéofluidifiant de la mousse est attribuée à la dissipation visqueuse dans les films. Le liquide est cisailé dans les films avec un taux de cisaillement local $\dot{\epsilon}_l \propto v/h$, avec v la vitesse relative entre les deux films et h l'épaisseur entre les films. Or plus le taux de cisaillement macroscopique augmente plus l'épaisseur des films s'accroît[39][40], ce qui entraîne une diminution de l'accroissement des phénomènes dissipatif avec le taux de cisaillement : la rhéofluidification. On note cependant que cette vision simple néglige la variation de volume, elle ne prend pas en compte que l'épaisseur des films peut varier de plusieurs ordres de grandeur par rapport à l'épaisseur d'équilibre et causer d'importantes hétérogénéités du gradient de cisaillement dans les films.

Les exposants pour les mousses aqueuses sont 0,5 pour les interfaces rigides [40] et inférieur à 0,5 pour les interfaces mobiles[41], ainsi la dissipation visqueuse est plus important pour des parois rigides comme le laisse supposer les profils d'écoulement du liquide dans les bords de Plateau (Figure 7)

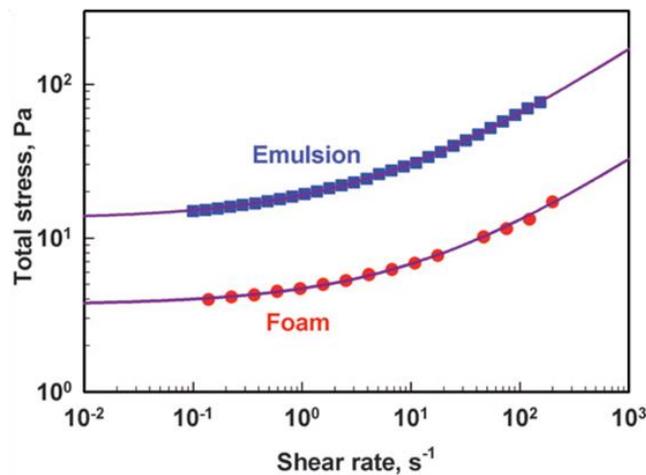


Figure 13 : Contrainte d'une mousse et d'une émulsion en fonction du taux de cisaillement. Les courbes sont ajustées par le modèle d'Hershel-Bulkley. L'image est issue de [41]

B. Mousses de liquides complexes

1. Stabilité

Les mousses de fluides complexes présentent parfois une étonnante stabilité dans le temps. En effet, les fluides complexes peuvent bloquer ou ralentir les mécanismes de vieillissement et de déstabilisation classiques de la mousse aqueuse que sont le drainage, la coalescence et le murissement.

En générant des mousses dont la phase continue est une suspension de nanoparticules sphériques [42][43] ou non-sphériques [44], sous certaines conditions d'hydrophobicité, il est possible de stabiliser les mousses contre la coalescence sans utiliser de tensio-actif. La durée de cette stabilité est

relativement longue puisqu'elle dure plusieurs semaines, voire plusieurs mois, contre une dizaine d'heures pour des mousses stabilisées par des tensio-actifs. En cause, la modification des propriétés de surface des bulles [45] recouvertes d'une ou plusieurs couches de particules qui forment une coque solide autour des bulles et empêchent la coalescence.

Le murissement peut être également stoppé (1) soit par une modification des propriétés de surface des bulles, comme c'est le cas avec les bulles entourées d'une coque. En effet lorsque les bulles se dissolvent dans la phase continue la force qui tire l'interface liquide-gaz vers le centre de la bulle est compensée par les forces de contact entre les particules de l'armure[46][47][48] empêchant ainsi les petites bulles de transférer leur gaz aux bulles les plus grosses, (2) soit par une modification des propriétés de la phase interstitielle, notamment lorsque le milieu interstitiel possède une viscosité ou une élasticité suffisante pour respectivement ralentir et stopper le murissement.[46]

La stabilisation des mousses de fluides complexes passe également par le ralentissement, voire l'arrêt du processus de drainage. Une première méthode consiste à augmenter la viscosité de la phase continue. A titre d'exemple il est possible d'y ajouter des polymères[17], d'y suspendre des inclusions liquides [49] ou solides, comme des nanoparticules[50][42] ou microparticules[51]. Une seconde méthode consiste à diminuer la perméabilité du réseau interstitiel, ce qui s'opère par exemple lorsque des particules sont bloquées et encombrant le réseau[50][51][52]. Enfin, si le milieu interstitiel possède une contrainte seuil suffisante, le drainage peut être totalement stoppé[53]. On note toutefois que le murissement peut être à l'origine de l'écoulement d'un fluide à seuil piégé dans le réseau de la mousse[54].

2. Drainage

Les fluides complexes sont composés d'éléments dont l'échelle de taille varie de celle des molécules qui le composent à celle qui caractérise l'écoulement. Il arrive que la taille caractéristique des éléments des fluides complexes interfère avec le processus de drainage. Lorsque les éléments ont une taille inférieure au micron [50] [52], les propriétés de drainage des mousses sont encore méconnues en raison de la dynamique d'agrégation des systèmes colloïdaux et de son influence sur le comportement des films dans le processus de drainage[55]. Pour les particules plus grosses, Nicolas Louvet et al [56] proposent un modèle de rétention géométrique des particules dans la mousse. Les auteurs considèrent que si les particules sont sphériques elles commenceront à rester bloquées dans la mousse dès que leur taille atteint celle de la plus petite constriction de la mousse : la constriction du bord de Plateau d_c . A l'aide de Surface-Evolver, la taille caractéristique du pore formé par les bords de Plateau est déterminée en fonction de la fraction de liquide, sa comparaison avec la taille des particules fournit le paramètre suivant:

$$\lambda(\phi_l) = \frac{d_p}{2R_b} \frac{1 + 0,57\phi_l^{0,27}}{0,27\sqrt{\phi_l} + 3,17\phi_l^{2,75}} = \frac{d_p}{d_c(\phi_l)} \quad \text{eq. 33}$$

Le paramètre de confinement λ (eq. 33) indique, selon qu'il est supérieur ou inférieur à 1, si les particules sont bloquées ou libres de circuler dans la mousse.

Des expériences de drainage forcé réalisées avec des solutions non-Newtoniennes rhéofluidifiantes de Carbopol et de Xanthane ont montrées que le drainage dépend uniquement de la viscosité du liquide non-newtonien $\eta(\dot{\epsilon})$ [17]. Il en va de même lorsque $\lambda \ll 1$, pour des suspensions de particules sphériques solides non-colloïdales, dans le régime dilué[57]. Dans le régime concentré, la viscosité de la suspension en milieu infini ne suffit plus à expliquer le ralentissement du drainage : il faudrait que la suspension ait une viscosité plus élevée que la viscosité de la suspension seule. Benjamin Haffner et al[51] mettent en évidence un processus de blocage collectif des particules. Ce phénomène est dû aux effets de volume exclu qui sont mis en évidence dans la Figure 14.b. Les particules n'ont pas accès à la totalité du volume interstitiel, confinées, elles s'empilent pour des fractions $\phi_{pack}(\lambda)$ inférieures à la fraction d'empilement aléatoire compacte Figure 14.c. Or la fraction critique d'empilement à une grande influence sur la viscosité de la suspension comme l'exprime la loi de Krieger-Dougherty [57], ce qui explique le ralentissement de la vitesse de drainage.

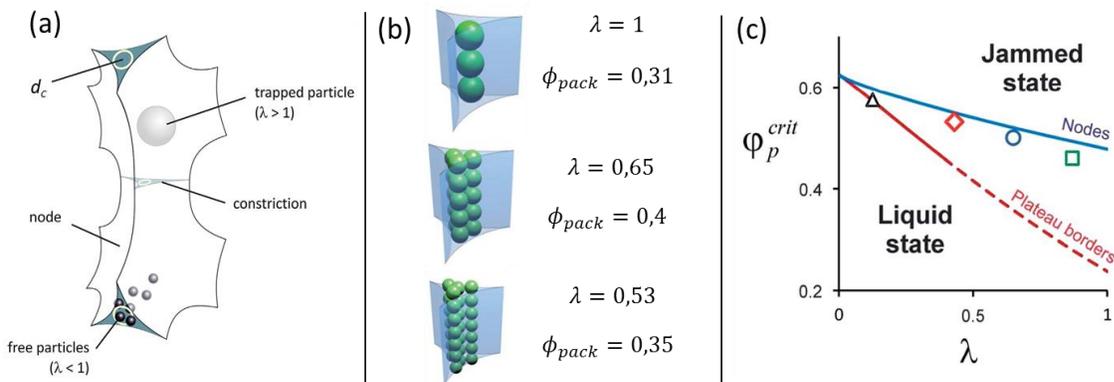


Figure 14 (a) Schéma de deux nœuds accolés. On peut y observer la taille des étranglements des bords de Plateau d_c . Schéma issu de [51]. (b) Fraction de percolation des particules dans les bords de Plateau en fonction du paramètre de confinement λ . (c) Mesure de la fraction d'empilement des particules dans la mousse en fonction de λ . la ligne bleue représente la fraction d'empilement théorique dans les nœuds, déduite du volume des nœuds (eq. 9 et [51]). La ligne rouge représente la fraction d'empilement dans des bords de Plateau, cette dernière est obtenue expérimentalement par l'empilement de grains dans un récipient dont la section est celle d'un bord de Plateau.

Il existe donc plusieurs façon de piéger les particules dans la mousse, soit individuellement ($\lambda > 1$), soit collectivement ($\lambda < 1$) quand elles s'empilent dans le réseau de la mousse. Haffner et al ont fait une campagne d'expériences avec une suspension dont la fraction de particules $\phi_p = 0,16$ ne permet pas le phénomène de rétention collective. Les auteurs mettent en évidence une gamme de valeurs de λ pour laquelle les particules commencent à être piégées par la mousse en raison de leur taille. La Figure 15 montre que la rétention individuelle commence à partir de $\lambda = 0,9$ et augmente jusqu'à devenir totale pour $\lambda = 1,7$. Ils nomment cette gamme de λ : transition de capture. Pour une mousse ordonnée avec une unique taille de constriction d_c et une unique taille de particules, les particules devraient être totalement retenues pour une valeur de λ égale à 1. Or il existe une certaine polydispersité dans la taille des particules et des étranglements qui font de la rétention un phénomène éventuellement progressif (Figure 15.c). Par ailleurs, on note une diminution de la vitesse de drainage à mesure que la quantité de particules retenues dans le réseau de la mousse augmente. Les particules forment alors un réseau granulaire dans les nœuds, ce qui fait diminuer la perméabilité de l'ensemble de la mousse de grain.

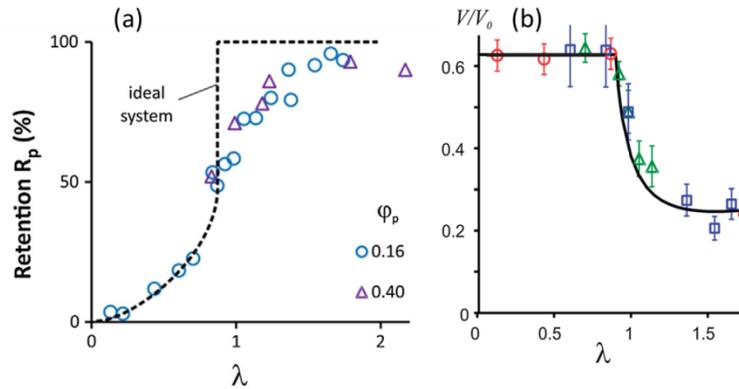


Figure 15: (a) Ratio volume de particules retenues par la mousse-Volume de particules avant drainage[58] (b) Vitesse de drainage adimensionnée par la vitesse de drainage d'une mousse sans particule en fonction du paramètre de confinement λ , les symboles correspondent à des expériences où la taille des bulles et des particules, ainsi que la fraction initiale de suspension dans la mousse, varient[51].

Haffner et al [51] décrivent également l'effet de l'exclusion progressive des particules sur le drainage. Lorsque $\lambda > 1,7$ les particules commencent à être exclues du réseau de la mousse et, à fraction de particule constante, leur nombre diminue avec l'augmentation de λ . La vitesse de drainage augmente alors jusqu'à atteindre un plateau pour lequel les particules sont totalement exclues du réseau (fig15). Pour décrire cette augmentation, les auteurs introduisent une fonction χ qui dépend des vitesses \tilde{V}_{max} et \tilde{V}_{min} qui décrivent respectivement la vitesse de drainage dans les cas où $\lambda \gg 1$ et $\lambda = 1,7$.

$$\chi(\lambda) = [\tilde{V}(\lambda) - \tilde{V}_{min}] / [\tilde{V}_{max} - \tilde{V}_{min}] \quad \text{eq. 34}$$

Ils observent Figure 16.b la décroissance de χ selon la loi phénoménologique $\chi = 2,65\lambda^{-7/4}$ et s'attendent à ce que cette transition d'exclusion affecte également la rhéologie et le murissement des mousses de grains.

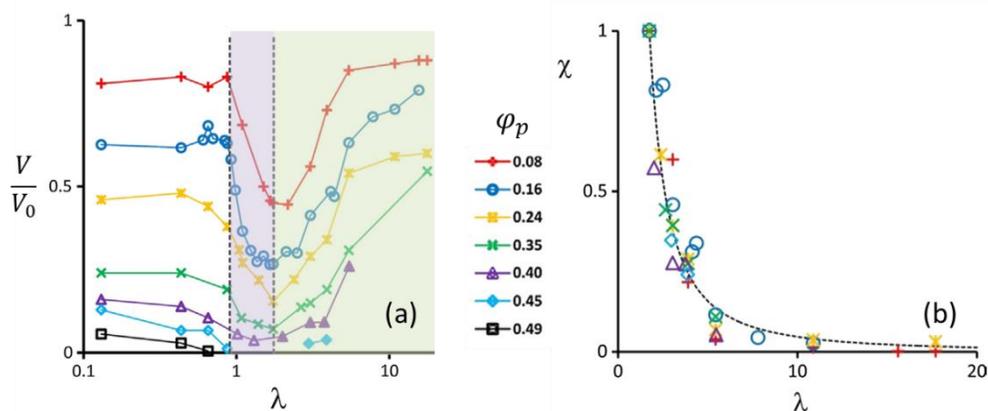


Figure 16 : (a) Vitesse de drainage adimensionnée en fonction de λ pour différentes fractions volumiques de particules. Les transitions de capture et d'exclusion sont respectivement mises en évidence en violet (milieu) et en vert (droite). (b) Toutes les courbes de drainage dans la transition d'exclusion sont recalées grâce à la fonction χ .

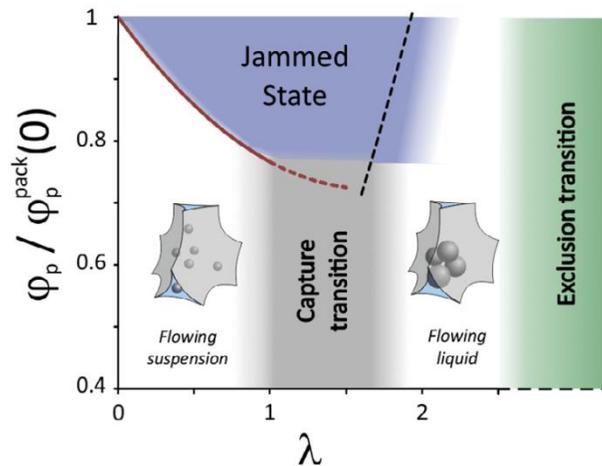


Figure 17: Diagramme de drainage des mousses de grains. Le paramètre de confinement λ et la fraction de particule de la suspension fixent l'état du système : suspension libre, suspension piégée, grains piégés mais liquide libre et exclusion de grains du réseau.

3. Rhéologie

La rhéologie des mousses de fluides complexes est encore assez peu abordée dans la littérature, la plupart des expériences de rhéologie ont été menées distinctement soit sur les fluides complexes, soit sur des mousses aqueuses. Quant aux expériences sur les fluides complexes aérées, elles ne permettent généralement pas de découpler les effets capillaires liés aux bulles, des propriétés rhéologiques de la matrice interstitielle. En effet à titre d'exemple, les matériaux complexes thixotropes présents dans le réseau interstitiel de la mousse peuvent être affectés par le cisaillement induit par le murissement des bulles [54].

Une récente étude de Cohen-Addad et al(2007)[59] montre l'impact surprenant que peut avoir l'ajout d'une suspension de particules non-colloïdales à une mousse aqueuse. Les auteurs observent notamment une augmentation du module élastique qui dépend de la taille des particules et de leur fraction volumique, la valeur du module élastique d'une mousse de grains peut alors atteindre jusqu'à 40 fois la valeur du module élastique de la mousse initiale (Figure 18.a) pour des fractions volumique de 40% de particules.

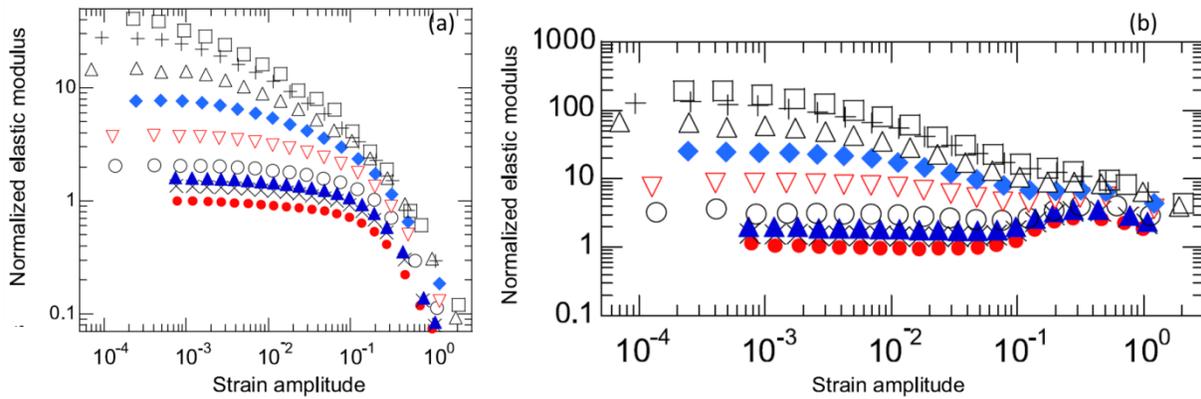


Figure 18 : Les expériences oscillatoires sont faites sur des mousses de grains dont la fraction volumique de particules est comprise entre 0 et 0,4 ; issues de [59](a) Variation du module élastique normalisé par le module élastique linéaire de la mousse aqueuse sans grain ($D_b=28\mu\text{m}$ et $\phi = 0,9$) en fonction de la déformation (b) Variation du module visqueux normalisé par le module visqueux linéaire de la mousse aqueuse sans grain ($D_b=28\mu\text{m}$ et $\phi = 0,9$) en fonction de la déformation.

De plus le module élastique croit fortement à partir d'une certaine fraction volumique rappelant le phénomène de percolation observé pour les suspensions de grains (Figure 19).

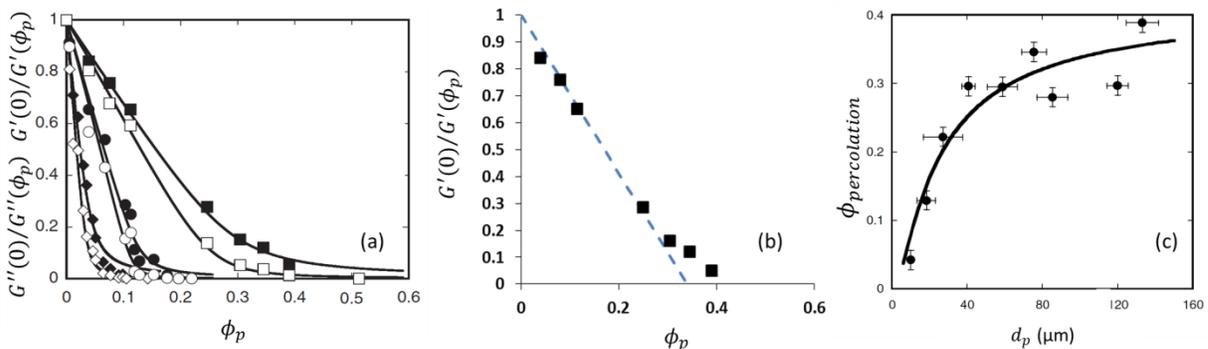


Figure 19 : Issues de [59](a) variation des modules élastiques (noir) et visqueux (blanc) en fonction de la fraction volumique pour des mousses contenant des billes de charbon (rond), de verre (carré) et du talc (losange). (b) Méthode d'obtention de la fraction de percolation à partir des courbes de mesures rhéologiques (c) Variation de la fraction de percolation en fonction de la taille des billes.

Ce renforcement du module élastique sur plus d'une décade exclut l'effet de renforcement habituellement décrit lorsque des particules solides sont ajoutées à un fluide à seuil [60]. Les auteurs concluent à une interaction entre les grains par l'intermédiaire de ponts capillaires formés entre les bulles de la mousse. Les auteurs modélisent la mousse comme un réseau de ressorts faibles, l'interaction entre les bulles deux à deux est modélisée par un potentiel harmonique. Ils se servent pour cela des travaux de Garboczi et Thorpe[61] qui ont développé un modèle de champ moyen qui permet de prédire le module élastique d'une assemblée de ressorts faibles dont on aurait augmenté la raideur de certains des ressorts aléatoirement. Dans le cadre de cette étude, ajouter des particules revient à augmenter la raideur de certains des ressorts.

Par ailleurs dans le but de décrire le phénomène de percolation qu'ils définissent comme « percolation de rigidité », ils introduisent un diamètre effectif ($d_p + h$) composé du diamètre des particules d_p augmenté par une longueur h (de l'ordre de grandeur d'un bord de Plateau ou d'un ménisque). Ce dernier permet de définir une fraction de « percolation rigide » pour laquelle l'ensemble de ces éléments commencent à former des clusters effectifs.

$$\phi_{percolation} = \phi_{eff} \left(\frac{d_p}{d_p + h} \right)^3 \quad \text{eq. 35}$$

Le modèle permet d'ajuster les fractions de percolation rigide de manière satisfaisante (Figure 19.c) mais soulève une interrogation quant à la valeur de la fraction de percolation pour des particules de l'ordre du micromètre. En effet, la fraction de percolation rigide semble tendre vers 0 et les particules de talc d'une taille d'environ 10 μm , qui sont par ailleurs des particules de forme très anisotropes, se placent sur la courbe de fraction de percolation. On remarque que la fraction de percolation dépend d'une longueur h qui s'approche de la taille des bords de Plateau ce qui suppose une dépendance du rapport des tailles particules-bulles sur le module élastique de la mousse de grains. Il est intéressant de mettre des résultats en parallèle avec les résultats de Benjamin Haffner sur le drainage des particules. En effet, la configuration des grains dans la mousse dépend en grande partie du rapport de taille d_p/D_b . On peut s'attendre à observer une rhéologie différente pour un rapport $d_p/D_b \ll 1$ et $d_p/D_b \gg 1$. En effet si les grains sont retenus collectivement, ils seront nécessairement en contact et interagiront par contact direct et non par des ponts capillaires. Tandis que si les grains sont retenus individuellement et exclus du réseau de la mousse, la fraction de percolation rigide sera quasiment égale à la fraction de percolation des grains. Nous explorerons donc la rhéologie des mousses de grains sur une plage de ratio d_p/D_b la plus grande possible pour compléter les données publiées par Cohen-Addad et al.

C. Mousses solides

Les mousses solides sont des milieux poreux caractérisés par une fraction poreuse (gaz) supérieure à 0,6, répartie sous forme de pores, plus ou moins sphériques, reliés ou non entre eux. Une éponge comme celles que l'on trouve dans le commerce pour faire la vaisselle est un bon exemple de mousse solide.

Il est d'usage de classer les mousses solides en deux catégories distinctes que sont les mousses à cellules fermées ou à cellules ouvertes selon que les inclusions sont respectivement séparées par des parois rigides ou au contraire reliées entre elles par des ouvertures. Gibson et Ashby[62] proposent un modèle mécanique qui permet de décrire l'élasticité des mousses solides en reliant le module d'Young effectif de la mousse au module d'Young de sa matrice interstitielle et à la fraction de solide ($1 - \phi$) :

$$\frac{E_{mousse}}{E_{matrice}} = (1 - \chi_f)^2 (1 - \phi)^2 + \chi_f (1 - \phi) \quad \text{eq. 36}$$

Avec χ_f la fraction de milieu interstitiel présent dans les parois entre cellules (ou pores). Pour une mousse à cellules ouvertes, $\chi_f = 0$.

On peut réécrire l'éq. 36 en fonction des modules de cisaillement, de sorte que :

$$G_{mousse} = \frac{9}{8} G_{matrice} ((1 - \chi_f)^2 \phi_l^2 + \chi_f \phi_l) \quad \text{eq. 37}$$

La Figure 20 montre que l'éq. 37 permet d'ajuster de nombreux résultats expérimentaux et suggère que les parois participent fortement à l'élasticité des mousses solides. Toutefois la contribution des parois sur l'élasticité des mousses solides reste encore mal comprise, ici les auteurs ajustent les courbes en faisant varier le paramètre d'ouverture sans vérifications expérimentales.

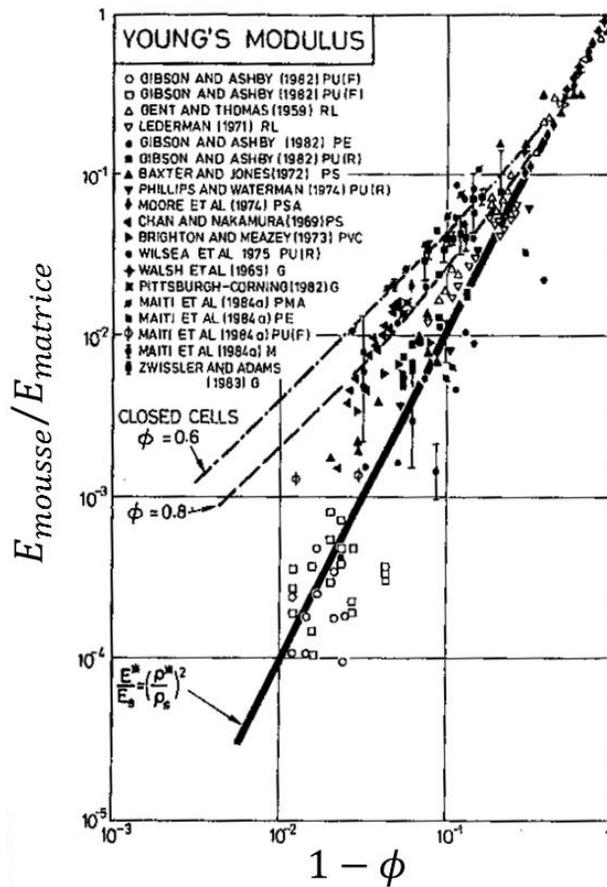


Figure 20 : Module d'Young de la mousse solide adimensionné par le module d'Young de la matrice en fonction de la fraction de solide, pour des cellules fermées et des cellules ouvertes

Dans le cas où la matrice élastique est un solide mou, on peut la déformer facilement en appuyant dessus et il est possible de renforcer son élasticité à l'aide de particules solides. Une étude a d'ailleurs été réalisée sur des mousses solides renforcées par des inclusions de différentes tailles par Khidas et al [63]. Les auteurs observent notamment que le renforcement du module élastique de mousses de gélatine par des grains en fonction de ϕ_p est identique pour les particules dont la taille est inférieure à $40\mu\text{m}$ (Figure 21), au-delà l'effet du renforcement s'estompe. Les auteurs lient cet effet à la transition d'exclusion mise en évidence par Haffner et al [58]. Ils définissent notamment une fonction de transition

$\tilde{G}(\lambda)$ à l'aide de deux fonctions G_{max}^* et G_{min}^* qui décrivent l'élasticité de la mousse respectivement quand $\lambda \ll 1$ et $\lambda \gg 1$:

$$\tilde{G}(\lambda) = [G^*(\lambda) - G_{min}^*] / [G_{max}^* - G_{min}^*] \quad \text{eq. 38}$$

Cette fonction, similaire à celle qui décrit le drainage des mousses de grains, permet de tracer l'évolution du renforcement en fonction de λ . On remarque que les points tracés avec $\tilde{G}(\lambda)$ sont ajustés par la même courbe que celle utilisée pour le drainage, si l'on commence la transition pour $\lambda = 1,7$. Cette diminution du module élastique est identifiable à l'effet de la transition d'exclusion décrite pour le drainage.

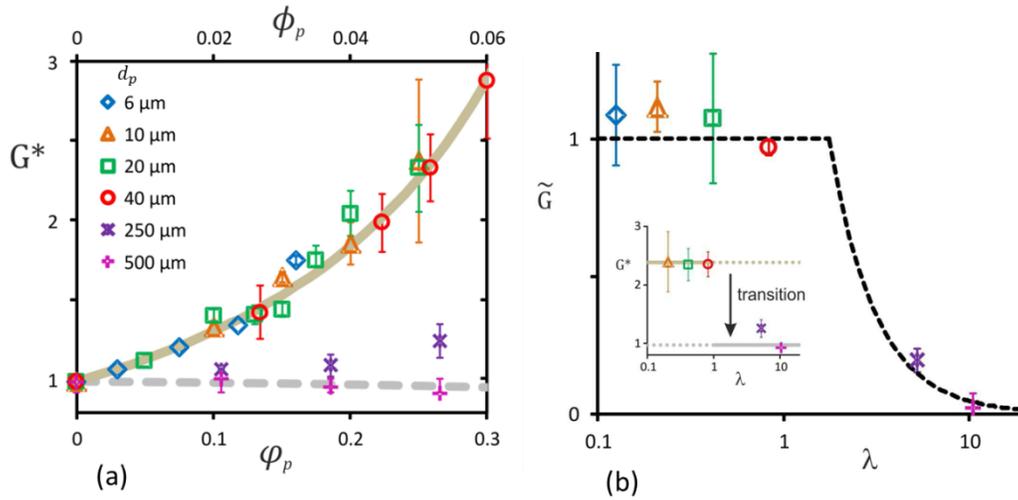


Figure 21 : (a) Module élastique adimensionné de mousses de gélatine chargées en grains en fonction de la fraction volumique de grains dans le système (b) \tilde{G} est tracé pour chacune des expériences ; la courbe en pointillé est égale à 1 jusqu'à $\lambda = 1,7$ puis est égale à $\tilde{G}(\lambda) = \lambda^{-7/4}$.

II. Suspensions

A.

B. Suspension de grain

La rhéologie des suspensions de grains est étudiée depuis longtemps. Einstein au début du 20^{ème} siècle [64] décrit l'évolution de la viscosité des suspensions de sphères solides avec la fraction solide ϕ_p . La suspension étudiée est alors très diluée ($\phi_p < 1\%$) de sorte qu'il n'y a aucune interaction hydrodynamique entre les grains. Il en résulte une augmentation linéaire de la viscosité du liquide suspendant η_0 avec ϕ_p

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi_p) \quad \text{eq. 39}$$

Lorsque la fraction de particules augmente, les interactions hydrodynamiques ne sont plus négligeables. Le liquide entre les particules est cisailé avec un taux de cisaillement local supérieur au taux de cisaillement macroscopique, ce qui engendre une augmentation de la viscosité, d'autant plus importante que la distance entre les particules est faible, donc que leur fraction volumique ϕ_p est élevée. De plus lorsque la fraction en particules atteint la fraction d'empilement ϕ_c les particules se touchent et le système se bloque. Parmi les nombreux modèles développés pour les suspensions concentrées, nous retiendrons particulièrement le modèle de Krieger-Dougherty [65] qui décrit bien de nombreux résultats expérimentaux et prend en compte la divergence de la viscosité induite par le blocage du système[66].

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi_p}{\phi_c}\right)^{-2,5\phi_c} \quad \text{eq. 40}$$

C. Suspensions de bulles

e) Rhéologie

Les suspensions de bulles sont semblables aux suspensions de grains à quelques différences près, (1) la paroi des bulles est mobile (2) les bulles sont déformables et peuvent casser si elles sont trop déformées. Ces deux particularités modifient la rhéologie de la suspension. Cependant si la paroi des bulles est toujours mobile, les bulles sont en revanche plus ou moins déformables. Pour caractériser le caractère déformable des bulles, on définit le nombre capillaire Ca qui compare la contrainte visqueuse appliquée sur la bulle de gaz dans un liquide newtonien $\eta_0 \dot{\epsilon}$ lors du cisaillement de la suspension et la contrainte capillaire qui tend à rendre les bulles sphériques γ/R .

$$Ca = \frac{\eta_0 \dot{\epsilon} R}{\gamma} \quad \text{eq. 41}$$

L'évolution de la viscosité des suspensions de bulles dépend de la fraction de gaz mais également de la déformation de bulles. L'évolution de la viscosité des suspensions de bulles a été calculée par Taylor pour deux cas asymptotiques, le cas des bulles infiniment déformables $Ca \gg 1$ et le cas des bulles indéformables $Ca \ll 1$ [67].

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{5}{3}\phi\right) \quad Ca \gg 1 \quad \text{eq. 42}$$

$$\eta = \eta_0(1 + \phi) \quad Ca \ll 1 \quad \text{eq. 43}$$

Rust et Manga[68][69] ont étudié des suspensions de bulles avec des nombres capillaires compris entre 0,01 et 1000. Ils ont observé que la viscosité d'une suspension de bulles dépend de sa fraction de gaz ϕ et de son nombre capillaire Ca . La Figure 22 montre qu'à fraction de gaz constante, les bulles caractérisées par de petits nombres capillaires auront tendance à augmenter la viscosité du liquide, alors que les bulles caractérisées par de grands nombres capillaires la feront diminuer. Un plateau de viscosité est rapidement atteint pour des nombres capillaires inférieurs à 0,1 et supérieur à 10, ces deux bornes marquent les limites asymptotiques.

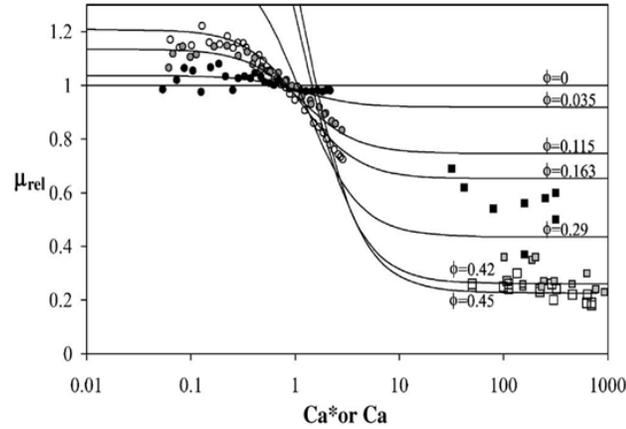


Figure 22 : Evolution de la viscosité relative de la suspension en fonction du nombre capillaire pour différentes fractions de gaz.

D. Rhéologie des suspensions dans des fluides à seuil.

La rhéologie des suspensions dans les fluides à seuil a été étudiée notamment pour des suspensions de grains[60] et de bulles[70][71][72][73]. Les travaux de Fabien Mahaut[60] et al réalisés sur des suspensions de grains dans un fluide à seuil (émulsion, bentonite et gel de carbopol), permettent de généraliser la loi de comportement de Krieger-Dougherty au module élastique linéaire des suspensions de grains dans un fluide à seuil, sous les conditions que les particules soient non-colloïdales et nettement plus grosses que les éléments de structures qui composent le fluide a seuil suspendant.

$$G'(\phi_p) = G'_0 \left(1 - \frac{\phi_p}{\phi_c}\right)^{-2,5\phi_c} \quad \text{eq. 44}$$

La contrainte seuil adimensionnée de ces suspensions (Figure 23) en fonction de la fraction en particules, $\tau(\phi_p)/\tau_y(0)$, est bien prédite par une loi de micromécanique [74] qui donne la relation entre la réponse linéaire du matériau (ici le module élastique adimensionné) et la contrainte seuil adimensionné du matériau.

$$\frac{\tau_y(\phi_p)}{\tau_y(0)} = \sqrt{(1 - \phi) \frac{G'(\phi_p)}{G'(0)}} \quad \text{eq. 45}$$

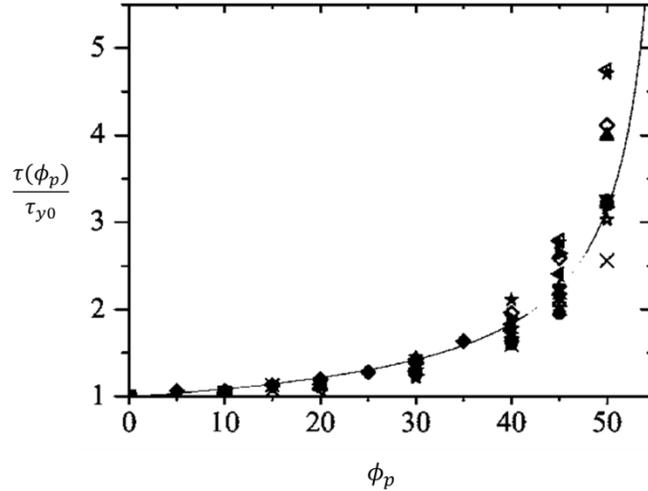


Figure 23 : Evolution de la contrainte seuil adimensionnée en fonction de la fraction volumique en particules, pour des suspensions de particules dans différents fluides à seuil et avec différentes tailles de particules [60].

Ces fondements ont ouvert l'étude de la rhéologie des suspensions de bulles dans les fluides à seuil. Les travaux de Lucie Ducloué ont mis en avant un couplage entre l'élasticité de la matrice interstitielle et l'élasticité capillaire des bulles de la suspension. Comme pour les suspensions de bulles dans les fluides newtoniens, la déformabilité des bulles influence la rhéologie de la suspension, et il est donc nécessaire de définir un nombre capillaire élastique

$$Ca_G = \frac{G_0 R}{\gamma} \quad \text{eq. 46}$$

Avec G_0 l'élasticité de la matrice, R le rayon des inclusions (bulles) et γ la tension de surface.

La Figure 24, montre que le nombre capillaire élastique Ca_G et la fraction en gaz ϕ suffisent à décrire la rhéologie des suspensions de bulles dans les fluides à seuil. Par ailleurs les résultats sont bien prédits par l'eq.47 dont l'expression est fondée sur une approche micromécanique s'appuyant sur le schéma de Mori-Tanaka valable dans le régime semi-dilué [75].

$$G_{homo} = 1 - \frac{\phi(4Ca - 1)}{1 + 12Ca/5 - 2\phi(1 - 4Ca)/5} \quad \text{eq. 47}$$

On note que la gamme de valeurs du nombre capillaire élastique pour laquelle les bulles sont déformables est différente celle observée avec les liquides newtoniens. Dans le cas des fluides à seuil les bulles sont déformables au-delà d'un nombre capillaire élastique égal à 0,25.

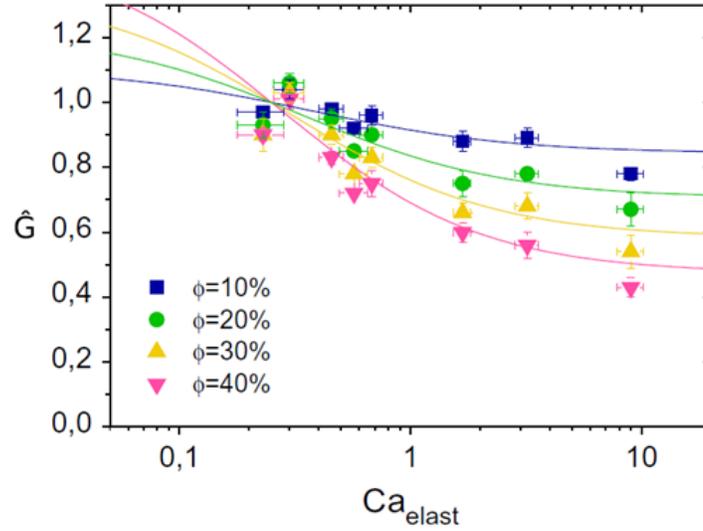


Figure 24 : Module élastique adimensionné par le module élastique du fluide à seuil suspendant en fonction du nombre capillaire élastique pour différentes fractions de gaz. Les lignes de couleurs sont tracées à partir de l'éq. 47. Issu de [71]

L'étude de la contrainte seuil des matériaux fait appel au nombre capillaire de Bingham, défini dans la littérature comme le rapport entre la contrainte seuil et la contrainte capillaire.

$$Ca_{\tau_y} = \frac{\tau_y R}{\gamma} \quad \text{eq. 48}$$

Les bornes asymptotiques des valeurs de la contrainte seuil ont été obtenues[72] en combinant l'éq. 45 et l'éq.47 lorsque $Ca \rightarrow 0$ et $Ca \rightarrow \infty$.

$$\frac{\tau_y(\phi_p)}{\tau_y(0)} = \sqrt{(1 - \phi)G_{homo}(\phi, Ca \rightarrow 0)} = \sqrt{(1 - \phi) \frac{5 + 3\phi}{5 - 2\phi}} \quad \text{eq. 49}$$

$$\frac{\tau_y(\phi_p)}{\tau_y(0)} = \sqrt{(1 - \phi)G_{homo}(\phi, Ca \rightarrow \infty)} = \sqrt{(1 - \phi) \frac{1 - \phi}{1 + (2/3)\phi}} \quad \text{eq. 50}$$

La Figure 25 montre l'évolution de la contrainte seuil adimensionnée en fonction de la fraction de gaz pour des bulles déformables et indéformables : les résultats sont bien décrits par les équations eq. 49 et eq. 50. De plus, chose étonnante, l'ajout de bulles indéformables dans le fluide à seuil n'augmente pas sa contrainte seuil d'écoulement car l'effet de l'ajout des bulles est compensé par la condition de glissement aux parois de ces dernières.

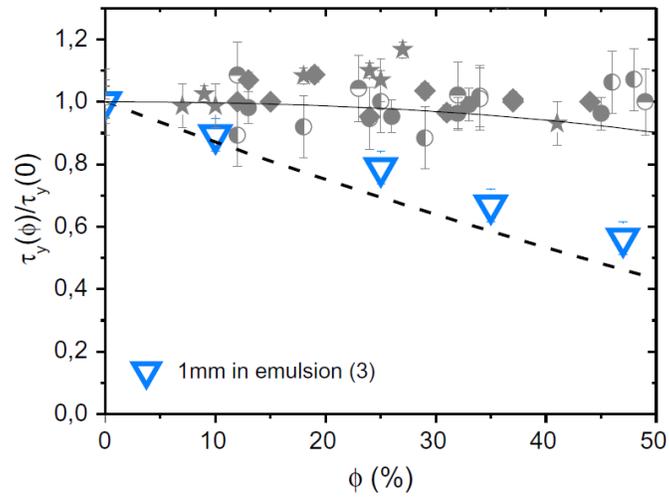


Figure 25 : Contrainte seuil adimensionnée en fonction de la fraction de bulles, pour différentes valeurs du nombre capillaire, les points grisés ont un nombre capillaire qui varie entre 0,0069 et 0,11 (les bulles sont dans ces cas considérées comme indéformables) tandis que les triangles bleus ont un nombre capillaire de 0,59 (les bulles sont alors considérées comme pleinement déformables).

Chapitre II. Matériaux et Méthodes

I. Mesures de rhéologies.

Pour déterminer les propriétés d'écoulement et la loi de comportement des mousses de fluides complexes, on les soumet à un cisaillement à l'aide d'un rhéomètre rotatif. Le matériau est confiné entre une partie fixe (stator) et une partie mobile (rotor). Le rotor est actionné par un moteur, piloté soit en vitesse de rotation soit en couple, ce qui permet de cisailier le matériau. Le rhéomètre enregistre alors le couple appliqué ainsi que le déplacement angulaire correspondant ; ces deux grandeurs permettent ensuite de déduire les grandeurs macroscopiques du matériau que sont la contrainte et la déformation.

Pour nos expériences nous utilisons un rhéomètre Kinexus ultra + (Malvern) qui fonctionne à couple imposé. Les géométries utilisées sont choisies en fonction du matériau sondé ; nous utilisons principalement les géométries « vane » et « plans parallèles ».

A. Calcul de la contrainte et de la déformation

Le calcul de la contrainte et de la déformation dépend des géométries et peut être effectué avec précision dans trois cas : (1) lorsque la contrainte mesurée varie linéairement avec la déformation ou le taux de cisaillement, (2) pour des fluides à seuil lorsqu'ils commencent à s'écouler et (3) lorsque le matériau est en écoulement permanent.

1. Cas des matériaux à réponse linéaire

Les matériaux à réponse linéaire sont, soit les solides hookéens soit des fluides newtoniens, pour lesquels la contrainte nécessaire au cisaillement du matériau est respectivement proportionnelle à la déformation et au taux de cisaillement appliqués. Ceci s'exprime par les relations suivantes :

$$\tau = G\varepsilon \quad \text{eq. 51}$$

Avec le coefficient de proportionnalité G appelé module élastique,

$$\tau = \eta\dot{\varepsilon} \quad \text{eq. 52}$$

Avec le coefficient de proportionnalité η appelé viscosité dynamique en cisaillement.

On note que pour les mousses de fluides complexes, qui ont un comportement intermédiaire entre les solides hookéens et les liquides newtonien, la contrainte évolue éventuellement linéairement, mais a priori uniquement pour de petites déformations : lorsque le fluide à seuil est considéré comme solide et

qu'aucun réarrangement plastique ne se produit. La réponse linéaire des mousses de fluide à seuil est une réponse élastique aux petites déformations que nous nommerons module élastique linéaire.

a) Les plans parallèles

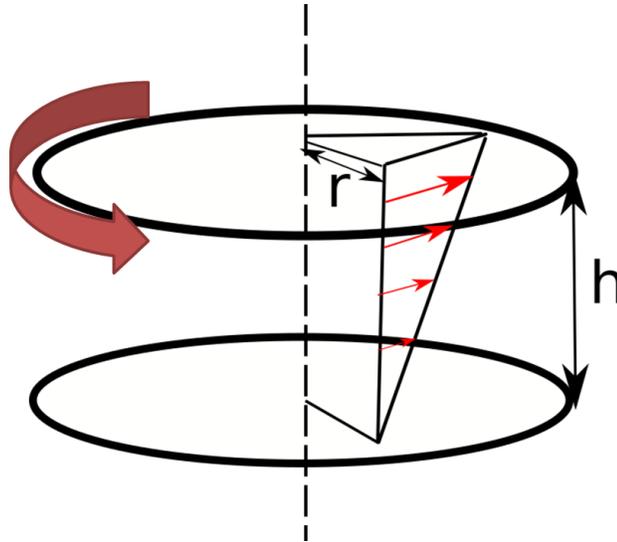


Figure 26 : Champ de vitesse dans une cellule plan-plan.

La géométrie des plans parallèles est constituée de deux disques de rayon R , parallèles et horizontaux. Le matériau est placé entre les disques écartés d'une distance h (entrefer) et subit un cisaillement lors de la rotation du disque supérieur (Figure 26).

Dans cette géométrie, la déformation et le taux de cisaillement s'expriment en fonction de la distance h , du déplacement angulaire θ , de la vitesse de rotation $\Omega \equiv \dot{\theta}$ et de la distance à l'axe de rotation r [76] :

$$\dot{\varepsilon}(r, \Omega) = \frac{r\Omega}{h} \quad \text{eq. 53}$$

$$\varepsilon(r, \theta) = \frac{r\theta}{h} \quad \text{eq. 54}$$

Toutes choses étant égales par ailleurs, plus le matériau est éloigné de l'axe central plus le taux de cisaillement et la déformation sont importants.

L'expression de la contrainte en fonction du couple Γ nécessaire au déplacement du rotor s'obtient à partir de la linéarité de la loi de comportement, qui nous permet d'écrire pour tous les points du matériau dans l'entrefer,

$$\frac{r\tau(R)}{R} = \tau(r) \quad \text{eq. 55}$$

et en effectuant l'intégrale suivante :

$$\Gamma = \int_0^{2\pi} \int_0^R \tau(r) r^2 d\theta dr \quad \text{eq. 56}$$

on en déduit l'expression de la contrainte en fonction du couple et de la coordonnée radiale :

$$\tau(r, \Gamma) = \frac{2\Gamma r}{\pi R^4} \quad \text{eq. 57}$$

b) La géométrie de vane

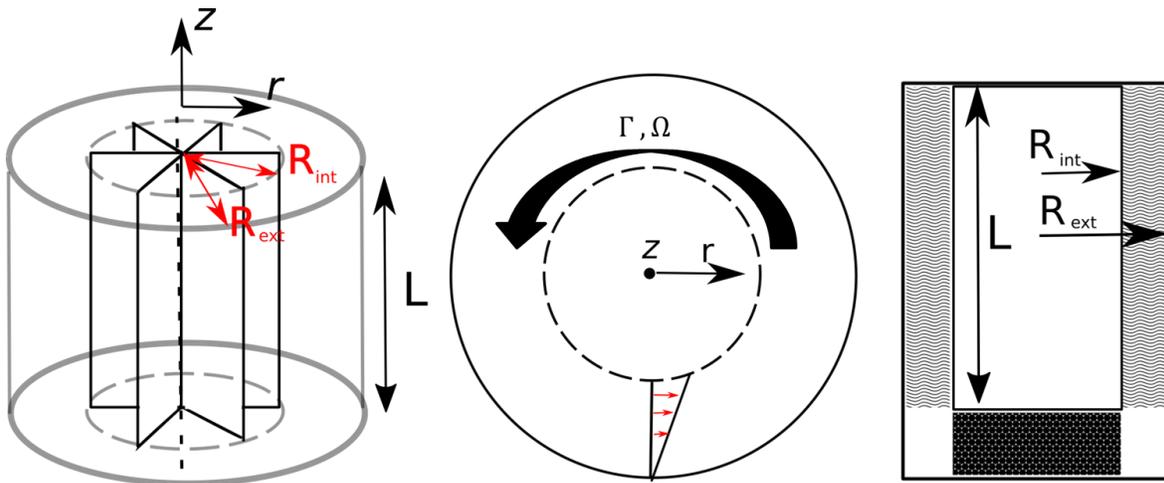


Figure 27 : (a) Schéma d'une cellule de vane (b) Schéma du champ de vitesse dans une cellule de vane (c) Schéma en coupe d'une cellule de vane ; les zones hachurées correspondent aux zones cisailées qui contribuent au couple mesuré lors de la mise en écoulement du matériau.

La cellule de vane est constituée d'une cuve cylindrique, de rayon R_{ext} , et d'un croisillon centré sur le même axe. Le matériau est cisailé entre la cuve et le cylindre virtuel formé par le croisillon, de rayon R_{int} . Nous faisons le choix de calculer les coefficients qui donnent les propriétés locales comme s'il s'agissait d'une cellule de Couette cylindrique. En effet, simulations et photographies[77]–[79] montrent qu'au seuil d'écoulement (pour de faibles taux de cisaillement) le matériau contenu entre les pales du vane se comporte comme un corps rigide qui cisaille le matériau extérieur de manière équivalente à une cellule de Couette.

L'expression choisie pour le calcul du taux de cisaillement est exacte pour un fluide Newtonien au niveau du cylindre virtuel. Elle se fonde sur l'expression de la composante du tenseur de taux de déformation en coordonnées cylindriques[80] et nécessite la connaissance du champ de vitesse u_θ :

$$\dot{\epsilon} = r \frac{d}{dr} \left(\frac{u_\theta}{r} \right) \quad \text{eq. 58}$$

L'équation de Navier-Stokes, les hypothèses d'invariances géométriques et de milieu incompressible permettent d'écrire une équation différentielle du second ordre dont la solution est le champ de vitesse que l'on utilise dans l'eq. 58. En considérant que la paroi externe est fixe et que le taux de cisaillement est calculé au niveau du cylindre virtuel on obtient l'expression du taux de cisaillement :

$$\dot{\epsilon} = \frac{2\Omega R_{ext}^2}{R_{ext}^2 - R_{int}^2} \quad \text{eq. 59}$$

Le couple appliqué sur le matériau dans l'entrefer de la cellule s'écrit [80]:

$$\Gamma = \int_0^{2\pi} \int_0^L \tau(r)r^2 d\theta dz \quad \text{eq. 60}$$

On en déduit l'expression de la contrainte :

$$\tau(r) = \frac{\Gamma}{2\pi r^2 L} \quad \text{eq. 61}$$

On note que cette formule ne prend pas en compte l'effet du fond et qu'elle n'est exacte que lorsqu'on peut le négliger ; par ailleurs la contrainte dans la cellule est inversement proportionnelle au carré du rayon, elle est donc maximum au niveau de R_{int} .

2. Cas des matériaux mis en écoulement

Le fluide s'écoule lorsque la contrainte cesse d'augmenter avec la déformation. Lors de cette transition, la réponse du matériau n'est pas linéaire et l'expression de la contrainte change. On calcule la contrainte nécessaire à la mise en écoulement du matériau en considérant que le couple mesuré au moment où le matériau s'écoule correspond à l'intégration de la contrainte τ au niveau du plan supérieur pour la géométrie plan-plan, ou au niveau du cylindre interne pour la géométrie Couette (Vane).

Ceci permet d'écrire, pour la géométrie plan-plan :

$$\Gamma = \int_0^{2\pi} \int_0^R \tau r^2 dr d\theta \quad \text{eq. 62}$$

et d'exprimer la contrainte :

$$\tau = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \quad \text{eq. 63}$$

Pour la géométrie vane, la contrainte est obtenue à partir de l'eq. 61 pour $r = R_{int}$:

$$\tau = \frac{\Gamma}{2\pi R_{int}^2 L} \quad \text{eq. 64}$$

Dès lors que le matériau est suffisamment cisailé, il est possible d'obtenir une expression de la contrainte qui prend en compte l'effet du fond dans la géométrie vane. Il faut considérer le cisaillement entre le fond de la cuve et la partie inférieure des pales, où le matériau est cisailé comme dans une géométrie plans parallèles[81]. Le couple s'exprime alors de la manière suivante[82] :

$$\Gamma = \tau 2\pi L R_{int}^2 + \tau 2\pi R_{int}^3 / 3 \quad \text{eq. 65}$$

Le terme de gauche correspond à la contribution au couple de la partie latérale du vane (eq. 64), tandis que le terme de droite correspond à la contribution du fond (éq.63). Cela conduit à l'expression de la contrainte suivante :

$$\tau = \frac{\Gamma}{2\pi L R_{int}^2 \left(1 + \frac{R_{int}}{3L}\right)} \quad \text{eq. 66}$$

3. Détermination des paramètres rhéologiques

À partir des expressions de la déformation et de la contrainte dans les deux géométries, on détermine l'expression des paramètres rhéologiques d'intérêt des fluides à seuil que sont le module élastique linéaire G et la contrainte seuil τ_y

La détermination du module élastique linéaire pour la géométrie plan-plan s'obtient directement à l'aide d'eq. 54, eq. 55 et eq. 57

$$G_{pp} = \frac{2\Gamma(\theta)h}{\pi R^4 \theta} \quad \text{eq. 67}$$

Pour la géométrie de vane, l'expression du module élastique n'est pas accessible car le champ de déformation et l'effet du fond ne sont pas connus précisément. Il est alors préférable de faire une calibration à partir d'une mesure effectuée sur le même matériau avec les plans parallèles et le vane. Le rapport des modules mesurés donne le coefficient C qu'il est nécessaire d'appliquer au module mesuré avec la géométrie vane afin d'obtenir une valeur correcte du module élastique.

$$\frac{G_{pp}}{G_{vane}} = C \quad \text{eq. 68}$$

Expérimentalement on obtient $C=1,13$.

L'expression du module élastique linéaire avec la géométrie vane s'obtient à partir d'eq. 59 et eq. 66, ainsi que du coefficient correctif C :

$$G_{vane} = C \frac{1}{4\pi L (1 + R_{int}/3L)} \left(\frac{1}{R_{int}^2} - \frac{1}{R_{ext}^2} \right) \frac{\Gamma(\theta)}{\theta} \quad \text{eq. 69}$$

La contrainte seuil s'exprime simplement à l'aide de l'équation 63 pour la géométrie plan-plan et de l'équation 66 pour la géométrie vane, car dans ce cas $\tau = \tau_y$.

B. Séquences de mesures

Les protocoles de mesures décrits dans cette partie nous serviront à obtenir la contrainte seuil τ_y , la déformation seuil ε_y , le module élastique linéaire G' et la déformation critique ε_c . Ils devront être adaptés à chacun des matériaux modèles générés.

Nous procéderons à deux types d'expériences : des mesures oscillatoires et des mesures de mise en écoulement.

1. Mesures oscillatoires

Les mesures oscillatoires permettent d'obtenir des informations sur la capacité du matériau à stocker de l'énergie élastique à travers le module élastique G' et sur son caractère dissipatif à l'aide du module visqueux G'' . Elles consistent à faire osciller les géométries avec une amplitude de déformation et une fréquence choisies. Les valeurs de déformation imposée sont décrites par une fonction sinusoïdale que l'on peut également exprimer à l'aide des nombres complexes.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad \text{eq. 70}$$

où ω est la pulsation et t le temps. Le plus souvent la réponse en contrainte n'est pas en phase avec la déformation, elle s'écrit :

$$\tau(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{eq. 71}$$

où δ est le déphasage. La réponse du matériau est composée d'un terme en phase avec la déformation, c'est le module élastique G' , et d'un terme en déphasage que l'on nomme module visqueux, G'' :

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} \quad \text{eq. 72}$$

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{eq. 73}$$

$$G' = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad G'' = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad \text{eq. 74}$$

La réponse rhéologique à l'oscillation est fortement dépendante du matériau et de l'amplitude de déformation. Pour identifier les déformations qui correspondent au régime élastique linéaire, il est

nécessaire de définir le comportement rhéologique global du matériau à l'aide d'une succession de mesures oscillatoires d'amplitudes de déformation croissantes (balayage en déformation). La Figure 28 représente schématiquement les courbes typiques obtenues pour les mousses aqueuses à l'aide de ce balayage en déformation. Cette mesure permet de déterminer le domaine d'élasticité linéaire, limité par la déformation critique ε_c , le module élastique linéaire et la déformation seuil ε_y . La mise en écoulement pouvant s'avérer très perturbative pour nos échantillons, les grandes déformations ne seront appliquées qu'en dernier, après avoir caractérisé le comportement aux petites déformations.

Lorsque la déformation dépasse ε_c les expressions du module élastique définies pour la géométrie vane et plan-plan ne sont plus valables. Les résultats obtenus sont toutefois acceptables d'un point de vue qualitatif.

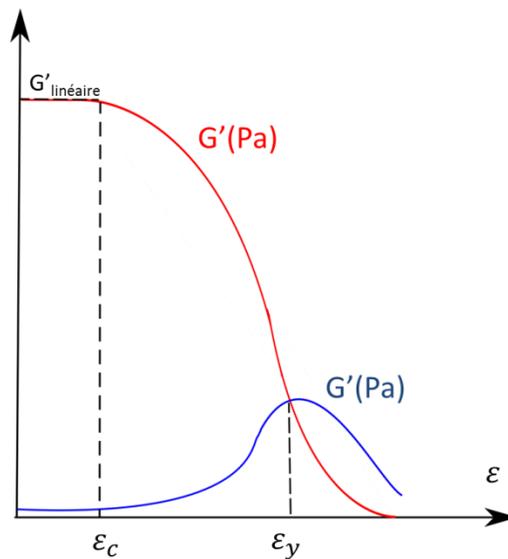


Figure 28 : Schéma de balayage en déformation

2. Mise en écoulement à taux de cisaillement constant

Pour mesurer la contrainte seuil, on met le fluide à seuil en écoulement à faible taux de cisaillement, pour minimiser les effets visqueux dans le matériau. Comme le montre la Figure 29, les courbes de mise en écoulement permettent de mesurer la contrainte seuil τ_y et la déformation seuil ε_y . Par ailleurs, si le taux de cisaillement est suffisamment faible et que le matériau ne relaxe pas pendant la mesure, la pente de la tangente à l'origine donne le module élastique G' .

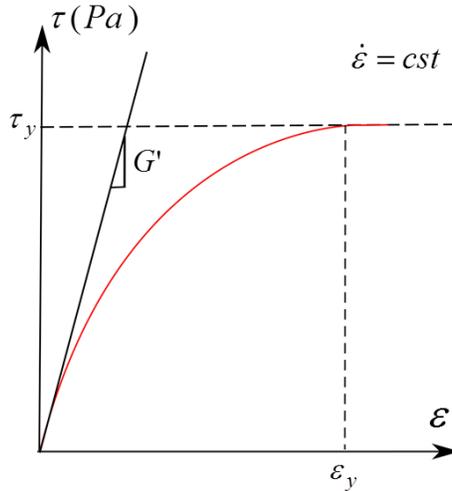


Figure 29 : Schéma de courbe de mise en écoulement

La Figure 29 montre que lors d'une mise en écoulement le matériau passe d'un état de solide, où la contrainte nécessaire à sa déformation est une fonction croissante de la déformation, à un état liquide où la contrainte nécessaire à l'écoulement devient constante. Dans une même expérience, il sera nécessaire d'utiliser deux expressions pour la contrainte selon que l'on regarde la réponse linéaire du matériau ou sa mise en écoulement. Pour faciliter, notre démarche nous utiliserons pour chacune des géométries une unique expression de la contrainte.

Pour la géométrie de vane, on utilisera l'éq. 66 valable tant pour la mesure du module élastique que pour mesure de la contrainte seuil.

Pour la géométrie de plans parallèles, on remarque que l'expression de la contrainte pour un matériau à réponse linéaire $\tau(r, \Gamma) = 2\Gamma r / \pi R^4$ est égale à l'expression de la contrainte lors de la mise en écoulement $\tau = 3\Gamma / 2\pi R^3$ lorsque $r = 0,75R$. Dans le cas linéaire, le taux de cisaillement et la contrainte dépendent de r , la valeur de r à laquelle on se place n'est pas importante ; par commodité on choisit de faire les calculs à $0,75R$ pour que les deux expressions de la contrainte soient équivalentes.

II. Composants des mousses de fluides complexes

Nous préparons des mousses de fluides complexes en mélangeant une mousse aqueuse avec une émulsion concentrée ou avec une suspension de grains. Ces mousses ont vocation à constituer des matériaux modèles. Les bulles et grains ont une taille précise et les propriétés rhéologiques de l'émulsion sont connues et maîtrisées. Pour pouvoir en étudier la rhéologie, un soin particulier est attaché au mélange. Les matériaux mélangés ne sont pas dégradés et leurs propriétés rhéologiques individuelles sont connues.

A. Mousse aqueuse

1. *Génération et caractérisation de la mousse aqueuse*

a) Dispositif de génération

Pour générer des mousses aqueuses modèles nous utilisons un dispositif milifluidique identique à celui utilisé dans la thèse de Benjamin Haffner [83].

Le dispositif de génération se compose d'une jonction en T dans laquelle deux capillaires sont insérés. Le capillaire inséré dans l'arrivée de gaz s'arrête au niveau du diamètre interne du capillaire inséré à la sortie liquide-gaz (Figure 30). Le contrôle des débits de liquide et de gaz permet de choisir la taille des bulles générées dans d'une gamme de tailles fixée par le diamètre interne des capillaires choisis. Plus les diamètres internes des capillaires sont gros plus les bulles générées auront un rayon important [2-4]. Les jonctions en T que nous utilisons permettent de générer des bulles avec une distribution de taille monodisperse dont le diamètre varie entre 150 μ m et quelques mm. En pratique, on ne générera pas de bulles dont la taille est inférieure à 300 μ m car le débit de production des bulles diminue avec la taille des bulles produites tandis que le phénomène de murissement s'accroît. Par ailleurs, les forces capillaires liées à l'interface eau-gaz et l'orifice de sortie du gaz dans notre expérience limite la taille des bulles produites à quelque mm.

Les bulles générées sont dirigées vers une colonne de verre où elles sont stockées pour former une mousse, et du liquide est injecté en haut de la colonne de mousse (Figure 30). Le drainage stationnaire due à l'imbibition nous permet de contrôler la fraction de liquide de la mousse en contrôlant le débit d'imbibition[6]. Les mousses que nous produisons ainsi ont une fraction de gaz comprise entre 0,97 et 0,99 au moment où elles sortent de la colonne.

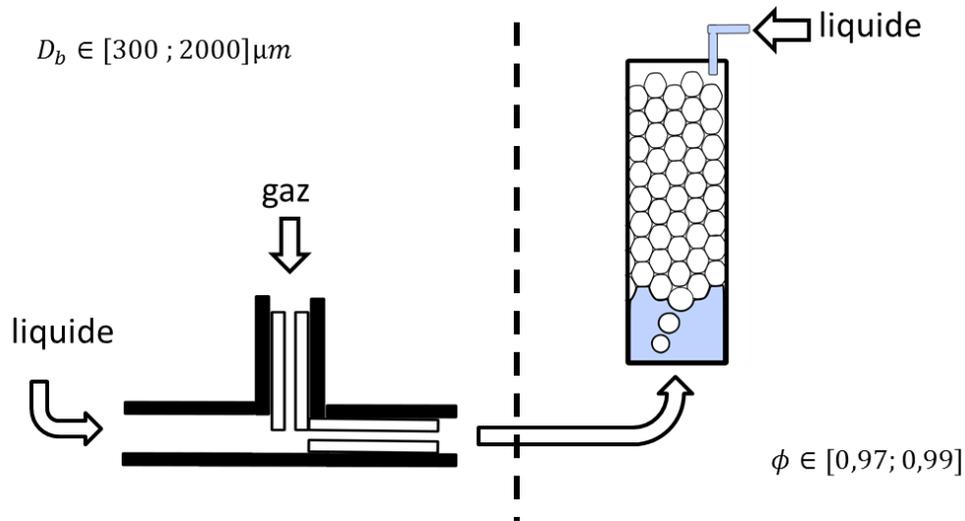


Figure 30: schéma du dispositif de génération de mousse. A gauche, la jonction en T et à droite la colonne de verre.

b) Formulation de la phase continue

Pour pouvoir créer une mousse contrôlée stable à partir d'un liquide et d'un gaz, il est nécessaire d'ajouter un tensio-actif dans la phase liquide et de limiter au maximum tous processus de vieillissement susceptible de dégrader la mousse sur la durée de l'expérience.

La phase liquide est composée d'un mélange d'eau et de glycérol auquel on ajoute du triméthyl (tétradécyl) azanium bromide (TTAB), un tensio-actif cationique qui s'adsorbe rapidement aux interfaces liquide-gaz. Le ratio massique eau-glycérol est de 70-30, sa viscosité et sa densité sont respectivement de $2,16 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$ et de 1078 kg.m^{-3} . L'ajout de TTAB modifie la tension de surface qui a été mesurée à $0,035 \text{ N.m}^{-1}$. Cette phase continue présente plusieurs avantages (1) Il s'agit de la même phase continue que les suspensions de grains et sa composition est proche de la phase continue de l'émulsion ; (2) sa viscosité supérieure à celle de l'eau diminue la vitesse de drainage de la phase interstitielle et donc le vieillissement de la mousse.

Le gaz est un mélange d'azote N_2 et de perfluorohexane C_6F_{14} . Le C_6F_{14} a une solubilité 2500 fois plus faible que l'azote, il peut être considéré comme insoluble à l'échelle de la durée de notre expérience et reste confiné dans les bulles. Pour maintenir une concentration constante de perfluorohexane dans les bulles, la diffusion de l'azote hors des bulles est fortement ralentie tout comme le murissement [84].

L'ensemble de ces précautions nous permettent de négliger le vieillissement sur l'échelle de temps de notre expérience.

c) Mesure de la taille des bulles

Les propriétés rhéologiques et le drainage de la mousse aqueuse dépendent de forces capillaires qui ne peuvent être évaluées correctement qu'en connaissant précisément la taille des bulles.

Bien qu'il soit possible de mesurer la taille des bulles à chaque expérience à l'aide d'un microscope, il s'avère moins coûteux en temps d'établir une correspondance entre les caractéristiques géométriques des bulles observées à la paroi de la colonne de mousse et la taille des bulles. Lorsque l'on observe la colonne de stockage en verre transparent (Figure 31) on voit une mousse sèche et ordonnée. Les bulles présentent une face hexagonale à la paroi et forment des rangées clairement identifiables. Il est possible de mesurer la longueur des films hexagonaux en mesurant plusieurs bulles dans des directions différentes. On minimise ainsi l'erreur de mesure et on prend en compte l'anisotropie de forme des films mesurés. Cependant cette observation en paroi ne permet pas de connaître directement la taille des bulles, la surface des films en paroi est différente de la surface des films dans le volume de la mousse et dépendantes de la fraction de liquide.

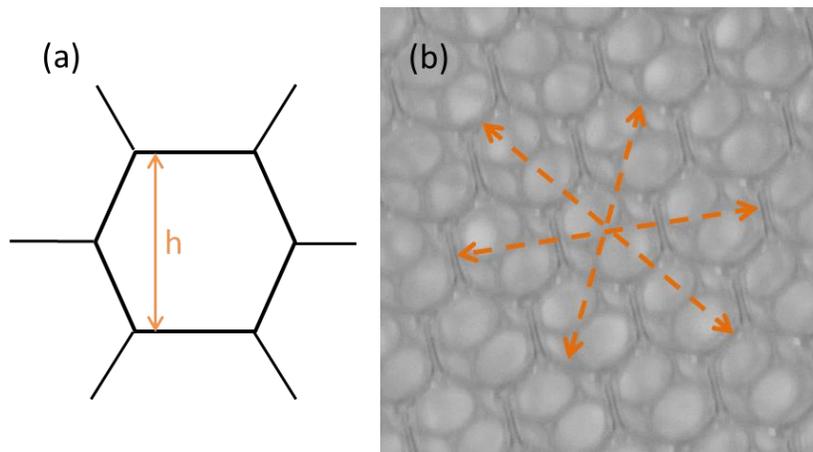


Figure 31 : (a) Hauteur d'un hexagone « parfait ». (b) Mousse aqueuse en paroi de la colonne de génération.

Un étalonnage est établi à partir des mesures obtenues au microscope. Pour mesurer la taille des bulles on place les bulles générées entre deux plaques de verre séparées d'une hauteur e . On choisit e suffisamment petite ($e \ll D_b$) pour que les bulles initialement sphériques forment des cylindres (Figure 32). Connaissant e , il suffit de mesurer la surface des bulles ainsi écrasées pour en déduire le rayon des bulles sphériques équivalentes en volume. La distribution de taille des bulles à un écart-type qui représente 1% du diamètre moyen des bulles, on considère que la distribution de taille est monodisperse.

On établit à présent le facteur de conversion entre le rayon des bulles observées au microscope D_b et la mesure de la taille des hexagones en paroi h .

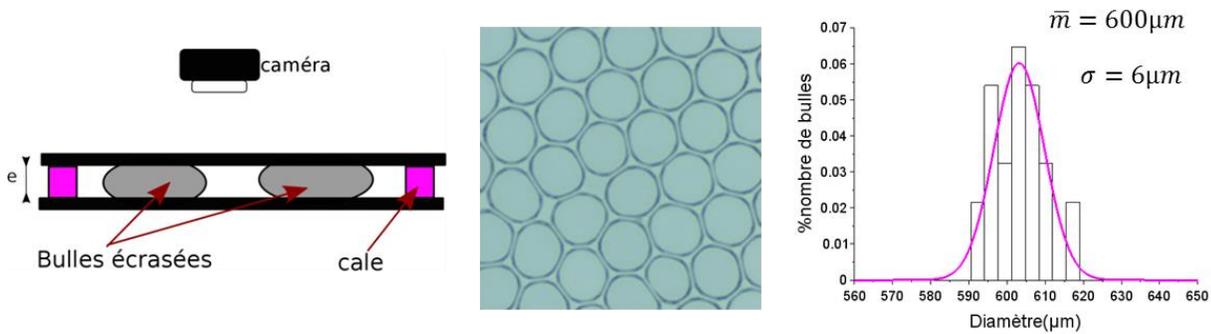


Figure 32 : (a) dispositif de mesure des tailles (b) bulles écrasées entre deux plaques (c) distribution des diamètres

d) Mesure de la fraction en gaz

Pour faire la mesure on remplit de mousse aqueuse un récipient dont le volume est connu. On racle le haut de l'échantillon pour retirer la mousse en excès et on pèse l'échantillon. Connaissant la densité de la phase continue, on en déduit la fraction en gaz.

Les sources d'erreur de cette mesure sont : l'erreur sur le volume de mousse et l'erreur sur sa masse. Si on considère que le volume de mousse est rempli entièrement par la mousse, l'erreur sur le volume provient uniquement de l'étape de raclage de l'échantillon. Un volume de mousse trop important ou trop faible de mousse peut avoir été retiré. Pour minimiser les erreurs, on mesure un volume de mousse important avec un récipient dont la surface à racler est faible et on utilise une balance de précision. Ce faisant, à l'aide d'un récipient de 70ml, on obtient une erreur de l'ordre de 10^{-4} pour nos mesures.

La Figure 33.a montre les résultats de mesures successives de fraction de liquide sur des mousses aqueuses dont la taille des bulles est de $600\mu m$ pour différents débits d'imbibition. On remarque l'efficacité de l'imbibition, plus le débit de liquide injecté en haut de la colonne est élevé plus la fraction de liquide imposée est grande. Les mesures sont reproductibles, la fraction de liquide varie au maximum de $\pm 0,1\%$.

Les mesures de fraction liquide effectuées sur des mousses avec des bulles de $300\mu m$ de diamètre avec une vitesse d'imbibition de $0.17\mu m.s^{-1}$ (Figure 33.b) montrent que la fraction de liquide mesurée dépend du temps qui s'est écoulé entre la fin de la génération et la mesure. Plus ce temps est élevé, plus la fraction de liquide mesurée est faible. Ce qui nous indique qu'il faut attendre plus d'une heure pour commencer à atteindre le régime de drainage stationnaire où la fraction de liquide est imposée sur la hauteur de mousse mesurée.

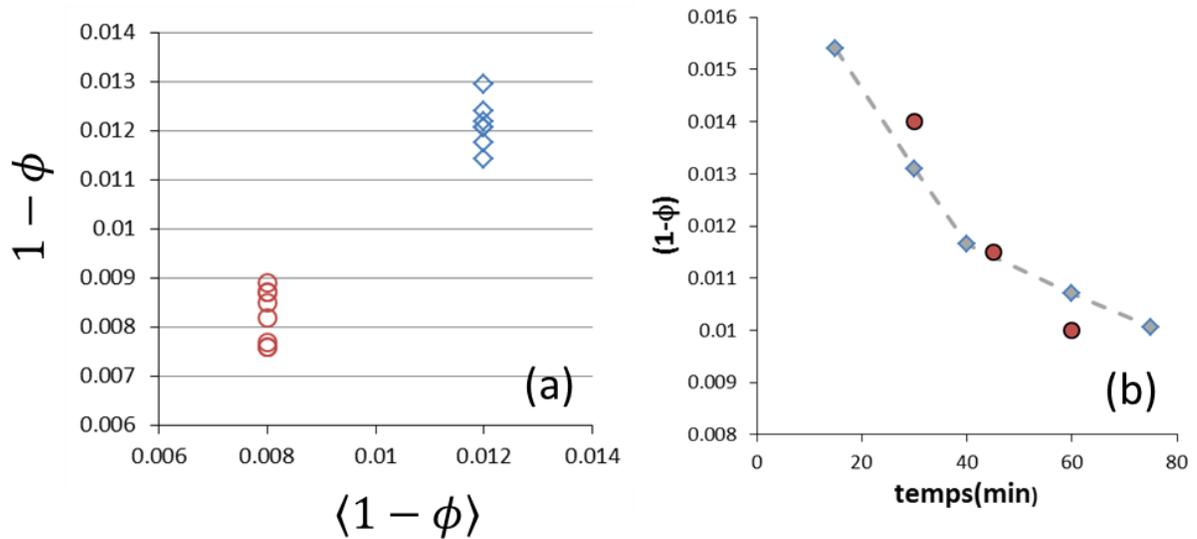


Figure 33 : (a) Fractions volumiques de liquide pour des mousses dont le diamètre de bulles est $600\mu\text{m}$ et pour deux vitesses d'imbibition différentes bleu : $1.3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; rouge $0.7 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) Mesure de fraction liquide sur des mousses dont le diamètre de bulles est de $300\mu\text{m}$ à différents temps après la fin de la génération. Les points reliés par des pointillés sont issus de l'expérience numérique.

Durant ces étapes de caractérisation, il faut garder à l'esprit que la mousse aqueuse est destinée à être mélangée avec une suspension de grains ou une émulsion concentrée. Dans ces deux cas le liquide contenu dans la mousse aqueuse s'ajoute à la phase continue de la suspension ou de l'émulsion. Si cela importe peu pour les mousses de suspensions, la dilution occasionnée par l'ajout de phase continue à l'émulsion concentrée entraîne d'importantes variations des valeurs de sa contrainte seuil et de son module élastique. La Figure 34 montre l'erreur relative sur le module élastique en fonction de la fraction d'huile de l'émulsion avant qu'elle ne soit mélangée à la mousse aqueuse ; cette erreur est d'autant plus importante que l'erreur sur la détermination de la fraction de liquide de la mousse aqueuse est grande. Il s'agit alors de limiter au maximum l'erreur sur la mesure de fraction de liquide.

Notre dispositif permet la génération de mousse aqueuse dont la fraction de liquide varie au maximum de 0,1% par rapport à valeur cible, l'ensemble des fractions volumique sont comprise dans un intervalle de $\pm 0,05\%$. L'erreur maximale sur le module est donc de $\sim 20\%$ et plus généralement $\sim 10\%$ (figure 34).

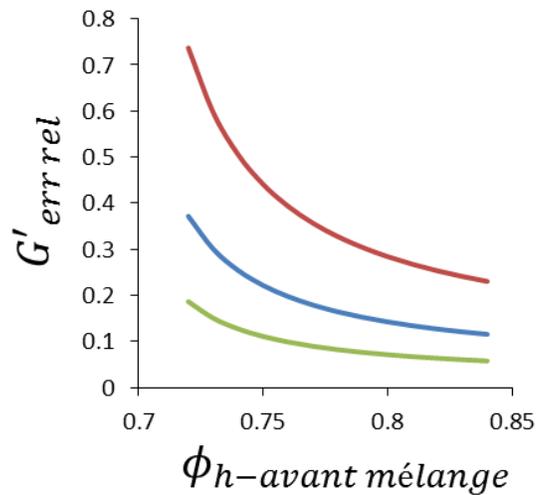


Figure 34 : Erreur relative sur le module élastique de l'émulsion interstitielle en fonction de la fraction d'huile de l'émulsion avant le mélange. La mousse aqueuse à 0.01 de fraction liquide est poussée avec un débit de 2ml/min, l'émulsion avec un débit de 0.2ml/min. Les courbes verte, bleue et rouge correspondent aux erreurs relatives si la fraction de liquide de la mousse aqueuse varie respectivement de 0.0005, 0.001 et 0.002 d'une expérience à l'autre.

2. Outil numérique de mesure de la fraction de liquide

L'outil numérique est utile pour connaître la fraction de liquide de la mousse extraite de la colonne lorsque la fraction de liquide n'est pas constante et qu'elle n'est pas mesurable précisément de manière expérimentale. Dans notre cas, le régime de drainage stationnaire n'est pas encore atteint et la fraction volumique de liquide évolue dans la colonne de mousse. Pour connaître la fraction de liquide moyenne de la mousse que l'on mélange avec l'émulsion il est nécessaire de remplir le volume de mousse dans des conditions identiques à celle de l'expérience de mélange, c'est-à-dire à débit de mousse et profil de fraction liquide identique. Cette expérience est réalisable lorsque le temps caractéristique de l'expérience est très inférieur aux temps caractéristiques des processus de vieillissement que sont la coalescence et le murissement. Si le TTAB prévient du phénomène de coalescence, le mélange de N_2 et de C_6F_{14} entraîne un murissement accéléré des bulles lorsqu'elles sortent de l'espace confiné de la colonne et donc de grosses incertitudes sur le volume de l'échantillon de mousse mesuré. Un outil numérique est développé.

Pour s'affranchir de cette limite expérimentale, nous avons mis au point un outil numérique qui simule l'évolution de la fraction liquide de la mousse aqueuse à n'importe quelle hauteur de la colonne de génération. Il s'agit d'une approche par éléments finis : le principe est découper virtuellement la mousse contenue dans la colonne de surface S , en petites tranches de hauteur Δz et de faire le bilan des échanges de liquide entre chacune des tranches. L'élaboration de ce bilan nécessite de connaître la

vitesse d'écoulement du liquide dans chaque tranche de mousse. A cette fin, on utilise la loi de Darcy appliquée aux mousses aqueuses, c'est-à-dire avec une perméabilité $k(\phi)$ et une contribution capillaire $\Pi(\phi)$ dépendantes de la fraction de gaz (eq.18).

Pour calibrer l'outil de prédiction de la fraction de liquide, il est nécessaire de choisir une expression de la perméabilité et la contribution capillaire à utiliser dans l'équation de Darcy et de les confronter aux résultats expérimentaux. On privilégie d'abord une approche théorique en choisissant d'une part le modèle théorique des nœuds (eq.20) pour lequel la perméabilité s'écrit $k(\phi) = CD_b^2(1 - \phi)^{3/2}$ avec C un coefficient déterminé pour les mousses de TTAB comme $C = 5,2/8000$ [6], et d'autre part la contribution capillaire associée à la cellule de Kelvin (eq. 15) $\Pi(\phi) = \gamma/(1.14D_b\sqrt{(1 - \phi)})$. La Figure 35-c montre que cette approche théorique donne des prédictions qui concordent avec l'expérience pour les bulles de 600 μm de diamètre quelle que soit l'imbibition, cependant elle ne permet pas d'obtenir une bonne approximation de la fraction de liquide des mousses avec des bulles plus petites. On attribue cet écart aux expressions de la perméabilité et de la contribution capillaire qui sont valables uniquement pour décrire les écoulements de liquide dans des mousses sèches. Quand on diminue la taille de bulles, la vitesse de drainage diminue, la mousse reste humide plus longtemps et le nombre de calculs avec des expressions inadaptés à la description du drainage dans les mousses humides augmente. Le résultat numérique diverge du résultat attendu. Pour pallier à cette défaillance on choisira des expressions de la perméabilité et de la contribution capillaire plus expérimentales, en utilisant d'une part l'expression de la perméabilité de Rouyer et al (eq. 25) valable pour une gamme de fraction de gaz étendue et comprise entre 0,6 et 1 : $k(\phi) = (1 - \phi)^{3/2}D_b^2/1700(1 - 2,7(1 - \phi) + 2,2(1 - \phi)^2)$ (eq.25) et une contribution capillaire donnée par la pression osmotique pour les mousses humide[5-6] : $\Pi(\phi) = 14,6\gamma(0,74 - \phi)^2/D_b\sqrt{1 - \phi}$ (eq.13). La Figure 35-a-b montre les différences entre les deux modèles, pour des fractions liquides supérieures à quelques pourcents : on observe que la perméabilité et la contribution capillaire empirique sont respectivement plus élevée et plus basse que pour le modèle théorique. Le liquide étant moins retenu dans la mousse, on s'attend à ce que la prédiction de la fraction liquide soit plus faible et s'approche plus de la réalité expérimentale. La Figure 35-c confirme que la prédiction est tout à fait cohérente avec les expériences.

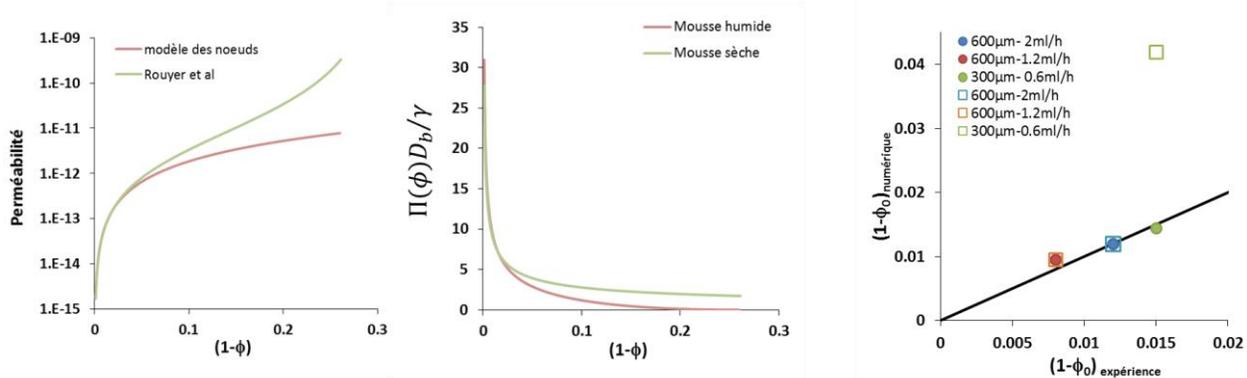


Figure 35 : (a) évolution de la perméabilité en fonction de la fraction de liquide (b) contribution capillaire en fonction de la fraction de liquide (c) Comparaison entre les mesures expérimentales et numériques. Les carrés représentent les résultats numériques avec le modèle des noeuds. Les ronds de couleurs sont les résultats numériques avec les équations 25 et 13. La ligne noire correspond à $y=x$. On précise que les valeurs obtenues sont issues de la simulation en trois étapes décrites ci-dessous.

Cette approche ne reflète toutefois pas exactement la réalité expérimentale, en effet la mousse n'atteint pas instantanément sa hauteur maximale avant de commencer à drainer, de même le drainage continue lorsque la mousse est extraite de la colonne pour être mélangée. Pour ces raisons, nous avons ajouté une étape de « génération » et une étape « d'extraction » de la mousse à l'étape de drainage forcée précédemment décrite et nous avons déterminé le profil de fraction de liquide de la mousse à chaque instant de chacune de ces étapes à l'aide de l'équation de Darcy(eq.18)

- (1) Etape de génération : Durant la génération la mousse s'accumule dans la colonne, les bulles fraîchement formées s'entassent en dessous de la mousse déjà existante (Figure 30) pour former le pied de la mousse dont la fraction en gaz vaut 0,74. Dans le but de reproduire l'accumulation des bulles nous ajoutons une couche de mousse avec une fraction de gaz égale à 0,74 et d'épaisseur Δz à chaque nouveau Δt . L'épaisseur des tranches correspond à une fraction d'un centième de la hauteur finale de la mousse générée, cette dernière dépend du débit de gaz et du temps de génération t_g alors $\Delta z = h_f/100 = Q_g t_g / 100S$. Une fois l'épaisseur de la tranche définie, on déduit son temps de remplissage $\Delta t = \Delta z S / Q_g$. Pour simuler l'effet de l'imbibition sur les mousses, on fixe une vitesse de liquide V_i en haut de la colonne de mousse qui dépend du débit d'imbibition Q_i , $V_i = Q_i / S$.
- (2) Etape de drainage forcé : Cette étape simule le drainage de la mousse entre la fin de sa génération et le début de son extraction, sa durée dépend des conditions expérimentales fixées par l'expérimentateur. L'étape de génération prend fin, on arrête d'ajouter une épaisseur de mousse Δz à intervalle de temps régulier. L'imbibition et le drainage continuent.
- (3) Etape d'extraction de la mousse : Après l'étape de drainage forcé, la mousse est extraite par le haut de la colonne à un débit Q_e . Ce qui se traduit par la disparition d'une tranche de mousse d'épaisseur Δz en haut de la colonne tout les $\Delta t = \Delta z S / Q_e$, à chaque fois qu'une couche est retirée sa fraction volumique de liquide est consignée. Durant cette étape on peut choisir de maintenir ou non l'imbibition.

La figure 10 montre les profils de fraction liquide obtenus dans les étapes de génération et de drainage des mousses aqueuses. Les traits bleus représentent l'évolution des profils de la fraction de liquide à différents temps de génération. A mesure que la mousse est générée les profils s'établissent sur des hauteurs de colonne de plus en plus grandes. Les traits en pointillés rouges et verts sont respectivement les profils atteints au bout d'une demi-heure et d'une heure durant la phase de drainage. Si ces courbes se superposent c'est que le régime stationnaire a été atteint avant la première demi-heure, ce qui est le cas pour les mousses de 600 et 800 μm de diamètre, à l'inverse de la mousse de bulles de 300 μm pour laquelle le régime stationnaire est plus long à atteindre. L'ensemble de ces résultats est cohérent avec le fait que les mousses dont les bulles sont les plus petites drainent moins vite et que leur profil d'équilibre met plus de temps à être atteint.

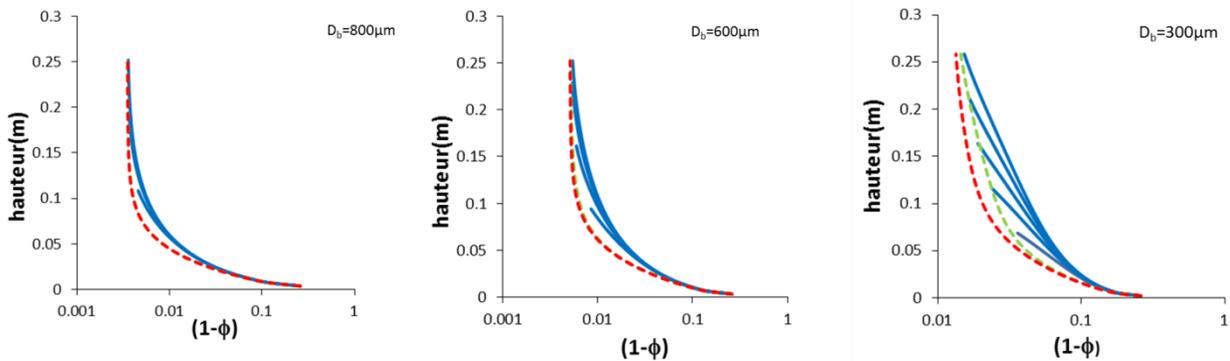


Figure 36 : (a-b-c) en bleu : Lors de la génération de la mousse aqueuse, profil de fraction liquide pour trois taille de bulles (300,600 et 800 μm) à différents temps de la génération. Les lignes en pointillé : lors du drainage forcé, profils de fraction liquide après $\frac{1}{2}$ et 1 h respectivement en vert et rouge.

La Figure 37 donne la fraction de liquide de la mousse aqueuse extraite au débit Q_e , les surfaces colorées montrent les mesures expérimentales faites avec un débit d'extraction 10 fois supérieur pour éviter le murissement lié au perfluorohexane. L'ensemble des courbes sont en bon accord avec les mesures expérimentales et valident notre démarche.

On remarque également que la fraction de liquide de la mousse délivrée n'est jamais constante, elle varie entre le début et la fin de l'extraction de 0,002(figure 37(a)) à 0,004(figure 37(b)) en fonction de la capacité de l'imbibition à imposer une fraction constante de liquide. L'efficacité de l'imbibition dépend finalement de la taille des bulles et du débit d'imbibition.

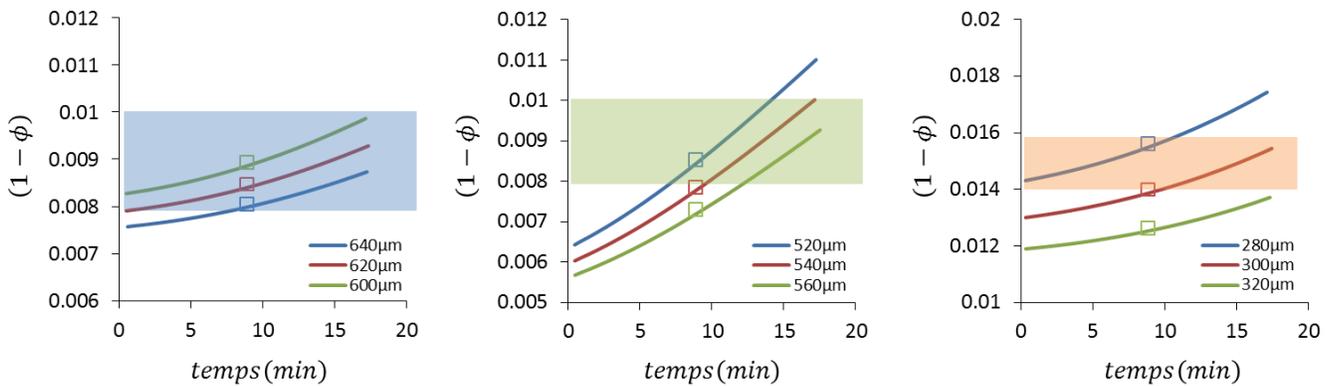


Figure 37 : Les lignes de couleur représentent la simulation des fractions de liquide de la mousse en sortie de colonne en fonction du temps pendant la phase d'extraction (rayons) avec les conditions d'imbibition et de débit de nos expériences. Les carrés colorés représentent la moyenne des fractions de liquide sur tout le volume extrait et les zones grisées les mesures expérimentales.

On peut simuler, comme cela est fait pour la Figure 37, les moyennes des profils de fraction d'une mousse aqueuse après un temps de drainage forcé choisi. Cela permet notamment d'expliquer la variation de la fraction de liquide mesurée pour des mousses, tant que le régime stationnaire n'est pas atteint. (Figure 33.b)

3. Mesures rhéologiques sur la mousse aqueuse

La mousse aqueuse est un matériau fragile, drainant, susceptible de glisser pendant les mesures de rhéologie et composé de bulles de taille caractéristique D_b . La géométrie de vane apparaît comme la géométrie la plus adaptée aux mesures rhéologiques sur les mousses car elle prend en compte ces particularités (1) Le vane limite la dégradation du matériau liée à l'insertion de la géométrie dans la cuve[82]-[85](2)La principale contribution au couple provient du matériau qui se situe latéralement aux pales du vane et permet de minimiser la contribution de la partie drainée sous le vane. (3) Le vane empêche le glissement ; le matériau contenu entre les pales se déplace en bloc et cisaille le matériau localisé dans l'entrefer.

Pour nos mesures nous prendrons une géométrie de vane en acier inoxydable de 50mm de long et de 25mm de diamètre. La cuve a été fabriquée sur mesure à partir de d'une résine de polymère photosensible (marque clear) avec une imprimante 3D, ses stries tronquées minimisent le liquide piégé dans les stries, et son diamètre de 37mm crée un entrefer assez large pour cisailer la mousse sur une épaisseur d'une dizaine de taille de bulles. De plus, elle est suffisamment légère pour pouvoir être pesée avec le matériau sur une balance de précision.

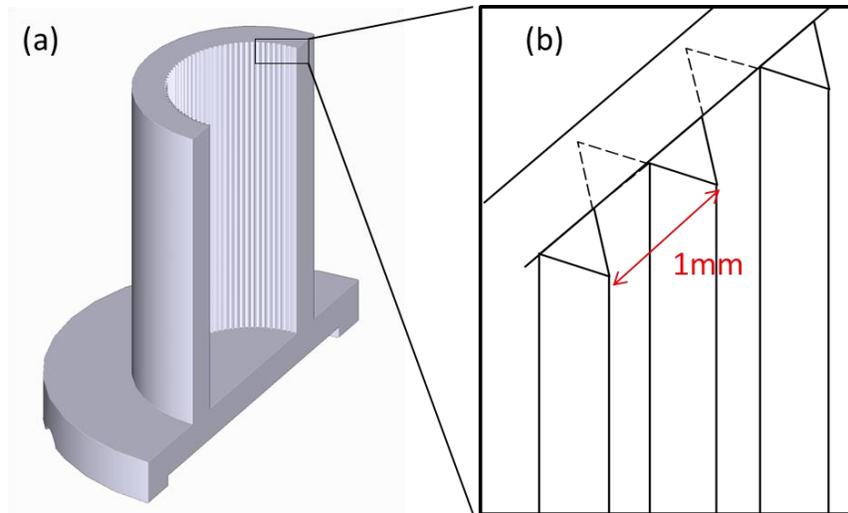


Figure 38 : (a) Demi-cuve de rhéologie (b) schéma des stries tronquées

La cuve est remplie soigneusement en évitant de coincer des poches d'air dans la mousse qui pourraient fausser la mesure, le vane est inséré lentement pour éviter les pré-cisaillements trop violents et l'excédent de mousse qui est poussé à l'extérieur de la cuve lors de l'insertion du vane est retiré. En parallèle une mesure de la fraction de liquide est effectuée.

On caractérise le comportement rhéologique global d'une mousse aqueuse $D_b = 450\mu m$ et $\phi = 0,99$ à l'aide d'une rampe en déformation oscillatoire à 1Hz (figure 13-a). La déformation critique observée est typique des mousses aqueuses, d'environ 0,4. Par la suite les mesures sur les mousses aqueuses seront faites à l'aide d'une oscillation simple à 1hz et pour une déformation de 10^{-3} bien en dessous de la déformation critique. Pour mesurer la contrainte seuil on procède à une expérience de mise en écoulement à un taux de cisaillement de $10^{-3}s^{-1}$ (figure13-b).

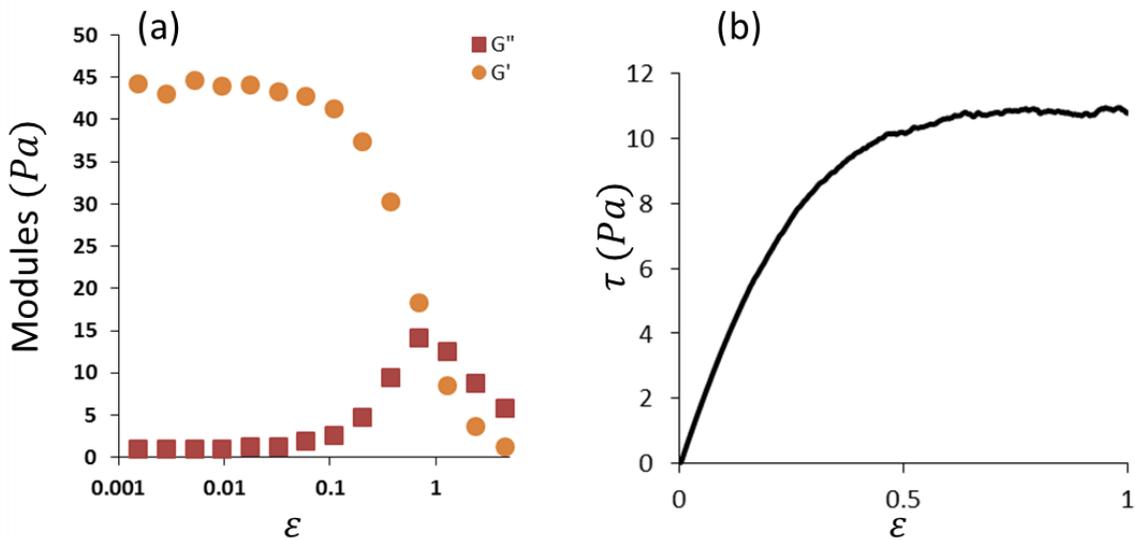


Figure 39 : Mesure de rhéologie sur une mousse aqueuse avec $D_b=450\mu\text{m}$ et $\phi=0,975$ (a) Une rampe de déformation oscillatoire (b) Courbe de mise en écoulement.

Pour pouvoir comparer les propriétés rhéologiques des mousses complexes que nous allons générer à celles de la mousse aqueuse, il est nécessaire de pouvoir évaluer l'évolution du module élastique et de la contrainte seuil des mousses aqueuses en fonction de la fraction de liquide. Pour évaluer $\tau_y(\phi)$ et $G'(\phi)$, on utilise les formules semi-empiriques $\tau_y = \alpha \frac{\gamma}{R} (\phi - 0.64)^2$ et $G' = \beta \frac{\gamma}{R} \phi (\phi - 0.64)$. Pour nos mousses aqueuses on connaît $\phi (\sim 0,99)$, il reste donc à mesurer $\tau_y(\phi)$ et $G'(\phi)$ pour en déduire α et β et extrapoler les valeurs de la contrainte seuil et du module élastique pour des mousses plus humide. Dans nos expériences on trouve $\alpha = 0,65$ et $\beta = 0,9$; $\alpha = 0,65$ est proche du coefficient de 0,5 donné par Mason [28] en revanche $\beta = 0,9$ est plus éloigné du coefficient de 1,4 classiquement attendu pour ce type de mousse[6]. Pour expliquer cet écart, on s'interroge sur l'effet du profil de fraction liquide de la mousse dans la mesure de la contrainte seuil et du module élastique. On procède comme suit :

- (1) On simule le profil de fraction de liquide $\phi_l(z)$ dans la cuve, soit avec l'équation de drainage (figure 11-b) où en fixant une fraction de liquide constante (fraction liquide de l'ensemble de la mousse).
- (2) On calcule les profils du module élastique et de contrainte seuil dans la cuve $\tau(z)$ et $G'(z)$ à l'aide des profils $\phi_l(z)$ et des formules empiriques de $\tau(\phi)$ et $G'(\phi)$ (eq. 29 et eq. 31).
- (3) On compare les valeurs de contrainte seuil et de module macroscopique obtenues avec les deux techniques.

La figure 40-c-d montre l'évolution du module élastique et de la contrainte seuil de la mousse au niveau de la zone latérale de la pale du vane en fonction de la fraction liquide. Ces propriétés rhéologiques sont constantes quand le profil de fraction liquide est constant. Les valeurs du module élastique et de la contrainte seuil lorsque le profil de fraction de liquide est constant sont très proches des valeurs obtenues en moyennant les valeurs des contraintes seuil et des modules élastiques simulés

lorsque le profil de fraction de liquide n'est pas uniforme. La différence de préfacteur n'est donc pas expliquée par les profils de fraction liquide, nous verrons cependant que nos expériences sur les mousses de fluides complexes nous donnent une piste pour expliquer cet écart.

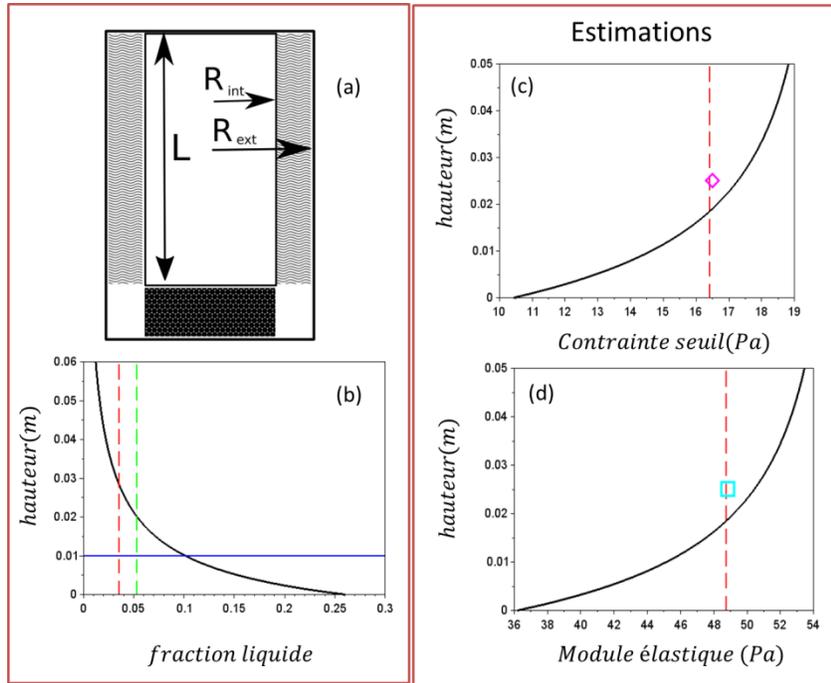


Figure 40 : (a) Schéma de la cuve de rhéologie et des zones cisailées par la pale. Nous considérons uniquement la contribution au couple de la zone latérale. (b) Profil de fraction de liquide dans la cuve de mesure. En noir le profil fixé par l'équation de drainage (eq. 28), en pointillé vert le profil dont la valeur est la moyenne de la fraction de liquide sur l'ensemble de la cuve, en pointillé rouge le profil dont la valeur est la moyenne des valeurs de fractions de liquide au niveau de la pale c'est-à-dire au-dessus de la ligne bleu (c-d) A partir des équations (eq. 29 et eq. 31) et des profils de fraction liquide sont tracés les profils de contraintes seuil et de modules élastiques. Le losange violet et le carré bleu sont respectivement est la moyenne des valeurs de la contrainte seuil et de module élastique pour le profil drainé.

B. Emulsion

Les émulsions que nous fabriquons sont destinées à être mélangées à la mousse aqueuse pour obtenir une mousse d'émulsion. On attend qu'elles répondent à deux critères (1) que les gouttelettes de l'émulsion soient petites devant les bulles, l'émulsion doit être vue comme un milieu continu par les bulles ; (2) que la contrainte seuil et le module élastique de l'émulsion puissent être contrôlés par dilution. Ainsi en mélangeant une émulsion diluée avec précision à de la mousse aqueuse, on pourra produire des mousses d'émulsion dont les propriétés rhéologiques de la phase interstitielle sont contrôlées.

1. Génération de l'émulsion mère

L'émulsion est constituée d'huile silicone ($\eta_h = 300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) et d'une phase continue d'eau, de glycérol et de TTAB. Le ratio eau-glycérol est choisi pour que l'indice optique de la phase continue s'ajuste à celui de l'huile de silicone et que l'émulsion soit transparente, cela permet en outre de s'assurer qu'aucune bulle n'est coincée dans l'émulsion. La phase continue contient 3% de TTAB ; à cette concentration légèrement au-dessus de la CMC, l'émulsion ne floccule pas et les gouttelettes d'huile ne coalescent pas. En pratique, pour assurer la stabilité de l'émulsion, la fraction d'huile ne dépasse pas 0,87.

Classiquement, les émulsions sont générées en appliquant un fort cisaillement à un mélange de deux liquides immiscibles contenant un tensio-actif qui empêche les gouttes de coalescer. Le cisaillement disperse l'un des liquides dans l'autre sous forme de gouttelettes. Pour la préparation de nos émulsions, nous utilisons le protocole expérimental décrit dans la thèse de Lucie Ducloué[70], inspiré de l'expérience de Mason et Bibette. Dans un premier temps, une émulsion est préparée en mélangeant manuellement de la phase continue et un grand volume d'huile (tel que $\phi_h = 0,87$) pour obtenir une émulsion grossière, avec une viscosité macroscopique η_{eff} très supérieure à la viscosité de la phase continue η , de sorte qu'une fois cisailées à très fort taux de cisaillement à l'aide d'une cellule de Couette, les gouttelettes soient les plus petites possibles[11] $d_g \propto \gamma Ca / \eta_{eff} \dot{\epsilon}$

L'émulsificateur est une cellule de Couette cylindrique. Le rotor est un cylindre de diamètre $R_{int} = 20\text{mm}$, le stator est un cylindre creux de diamètre interne $R_{ext} = 20,1\text{mm}$ tel que l'entrefer $R_{ext} - R_{int} = 100\mu\text{m}$ et $(R_{ext} - R_{int})/R_{int} \ll 1$. Le matériau est donc cisailé en condition d'entrefer fin, avec cisaillement homogène. La taille des gouttes étant dépendante du taux de cisaillement, cette configuration expérimentale permet d'obtenir des gouttes monodisperses. D'un point de vue technique, le rotor tourne à une vitesse de $600 \text{ tour}\cdot\text{min}^{-1}$ et impose au mélange un cisaillement de 12000s^{-1} pendant 10s. Le mélange est ensuite récupéré et stocké dans un pot hermétique pour éviter l'évaporation de la phase continue.

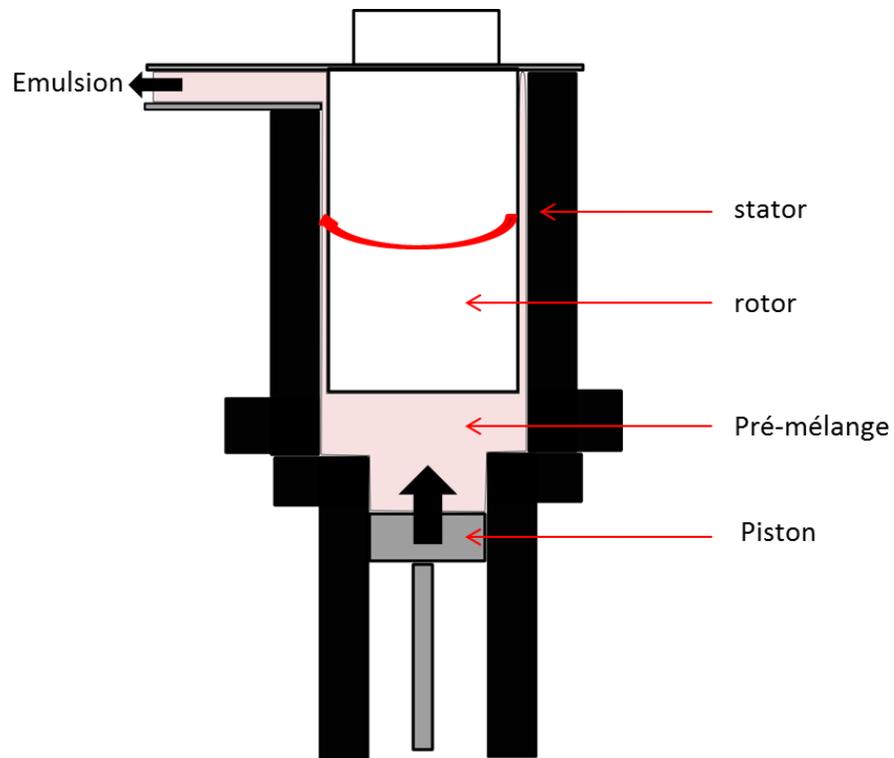


Figure 41 : Schéma de l'émulsificateur

2. Mesure de la taille des gouttelettes

Pour mesurer la taille des gouttelettes de l'émulsion on utilise la diffusion dynamique de la lumière. Cette méthode de mesure permet de connaître la distribution en taille d'une suspension diluée de particules sphériques soumises au mouvement brownien. L'appareil mesure les variations d'intensité lumineuse diffusées par les particules, une fonction d'autocorrélation permet de déterminer le coefficient de diffusion de l'équation de Stokes-Einstein dont on se sert pour connaître la taille des particules.

La figure 16 donne la distribution de taille de goutte pondérée en volume pour deux émulsions différentes. La méthode de génération à l'émulsificateur de Couette donne des émulsions dont la distribution de taille est reproductible et relativement resserrée (figure 16). Ces émulsions ont un diamètre moyen d'environ $4\mu\text{m}$.

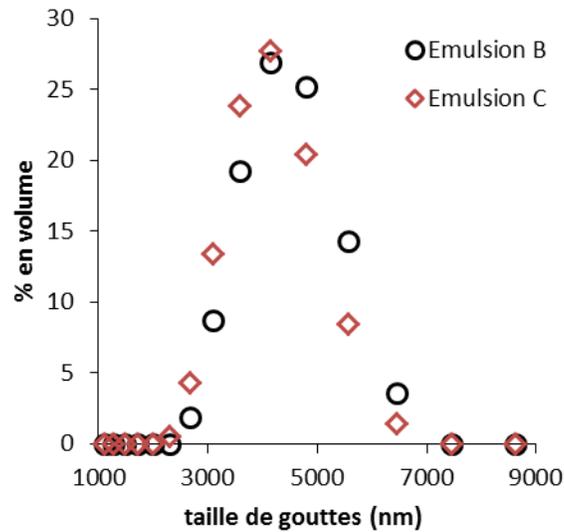


Figure 42 : Distribution de taille des gouttelettes de deux émulsions pondérées en volume

La DLS fonctionne théoriquement sur les particules soumises au mouvement Brownien, des particules submicroniques. La mesure de la distribution de taille des gouttelettes de l'émulsion est permise par l'utilisation d'un mode « grosses particules » qui permet de réaliser les mesures de distribution de tailles de particules en suspension allant jusqu'à 10µm. La cohérence des mesures est vérifiée avec un microscope confocal. La Figure 43 montre une photo de l'émulsion prise au microscope confocal, cette dernière a été préalablement diluée pour l'occasion. Toutes les gouttes ne sont pas sur le plan focal et certaines sont déformées. Bien qu'il ne soit pas possible d'obtenir une distribution de la taille des gouttes sans une analyse en 3D de cette image on peut tout de même évaluer que la taille des gouttes est comprise entre 1 et 5 µm, ce qui est en accord avec les résultats observés à la DLS.

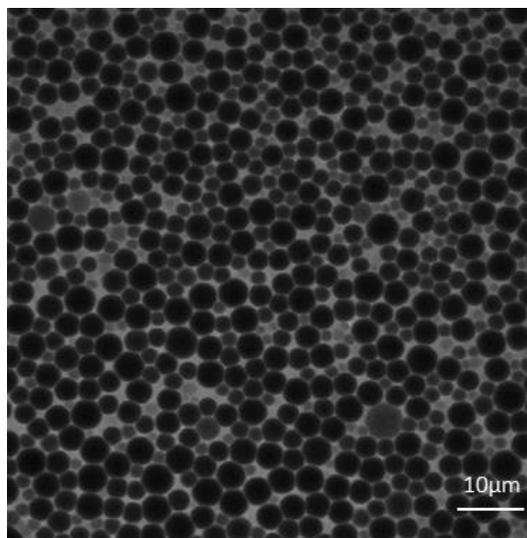


Figure 43 : Emulsion observée à l'aide d'un microscope confocal, les gouttelettes sont les taches noires (elles mesurent entre 1µm et 4µm de diamètre)

3. *Mise en place d'un dispositif milifluidique de dilution.*

Lors de nos expériences les valeurs de la contrainte seuil et du module élastique de l'émulsion sont ajustées par dilution. En effet, les propriétés rhéologiques de l'émulsion sont grandement dépendantes de la fraction volumique d'huile (eq. 29 et eq. 31). Pour minimiser les erreurs expérimentales, qui sont l'inhomogénéité de l'émulsion et l'erreur sur la détermination de ϕ_h , nous avons mis au point un dispositif milifluidique de dilution. En effet, il est facile pour l'expérimentateur de se tromper sur la quantité de liquide ajouter à l'émulsion pour la diluer et d'évaluer l'homogénéité de la fraction d'huile dans l'émulsion au moment de l'expérience.

Le dispositif de dilution est un mélangeur statique, sans élément en mouvement pour mélanger les fluides [86]. Selon le principe de flow-focusing la phase continue est injectée dans l'émulsion en écoulement. L'ensemble de l'émulsion et de la phase continue passent par une série de constriction de différentes tailles puis est dirigé vers un capillaire de 300 μm . Les deux phases étant incompressibles, la fraction d'huile finale dépend uniquement des débits de phase continue D_{pc} et d'émulsion D_{em} . Pour pousser un fluide à seuil dans un capillaire aussi fin des pressions de l'ordre de la dizaine de bars sont nécessaires, il faut utiliser des seringues en verre et de la tubulure rigide. Par ailleurs aucune bulle d'air ne doit être présente dans les seringues, sinon au lieu de pousser le liquide des seringues la pression comprime les bulles d'air. En effet la compression des bulles de d'air demande moins de pression que la mise en écoulement du fluide, ce n'est que lorsque les bulles deviennent petites et que cet équilibre s'inverse que le liquide commence à couler. Dans le cas d'un écoulement de fluide complexe comme l'émulsion cela peut être problématique car une fois que le liquide commence à s'écouler la pression nécessaire à la mise en mouvement du fluide à seuil diminue et les bulles se dilatent. Le cycle de compression et dilatation se poursuit ainsi jusqu'à la fin de l'expérience ce qui entraîne la génération d'une émulsion inhomogène.

La phase continue injectée lors de la dilution a un indice optique légèrement différent de celle de l'émulsion mère, si bien que lors du mélange, l'émulsion initialement transparente devient opaque. Cela permet de s'assurer que le mélange se fait correctement, particulièrement lorsque les débits de liquide moussant sont faibles.

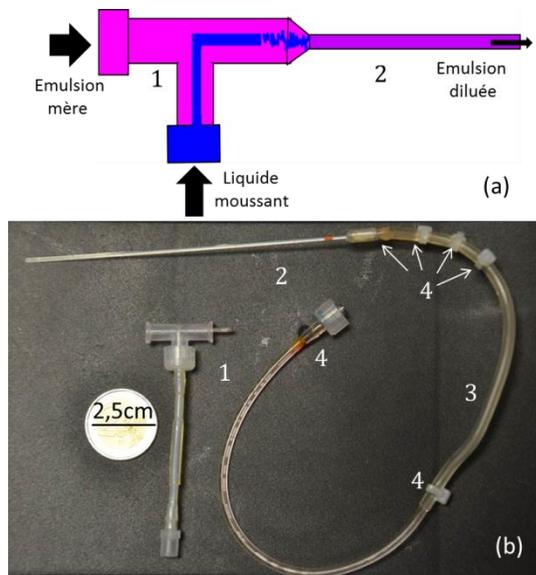


Figure 44 : (a) schéma du dispositif de dilution (1) jonction en T (2) capillaire. (b) Dispositif de dilution (1-2)Jonction en T et capillaire (3) câble semi rigide pour (4) Constrictions dont la dernière est l'entrée du capillaire.

4. Mesures rhéologiques sur les émulsions.

L'émulsion est un fluide à seuil constitué de nombreuses gouttelettes d'huile entourées de liquide. L'émulsion est donc susceptible de glisser pendant la mesure de rhéologie. De plus sa contrainte seuil rend sa mise en place délicate en raison des bulles d'air qui peuvent rester piégées dedans. Pour empêcher le glissement de l'émulsion, on utilise une géométrie avec des plans parallèles striés. La mise en place de l'émulsion se fait en plaçant directement la sortie du dispositif de dilution sur le plan inférieur de la géométrie, une pyramide d'émulsion se forme alors de telle sorte que la mise en place du plan supérieur ne coince pas d'air dans le matériau

Avant de procéder aux mesures de la contrainte seuil et du module élastique il faut, (1) établir les déformations et taux de cisaillement nécessaires aux mesures oscillatoires et aux mesures de mise en écoulement (2) établir la hauteur idéale pour le gap de travail.

La figure 45-a montre qu'en dessous d'une déformation de 0,1 le module élastique des émulsions est constant, ce qui valide le choix de déformation de 10^{-3} pour nos mesures oscillatoires. La figure 45-b montre que la contrainte seuil diminue et tend à devenir constante lorsque le taux de déformation diminue. Pour limiter la contribution visqueuse à la contrainte seuil, les mesures de mise en écoulement sont faites à un taux de cisaillement de $10^{-3} s^{-1}$.

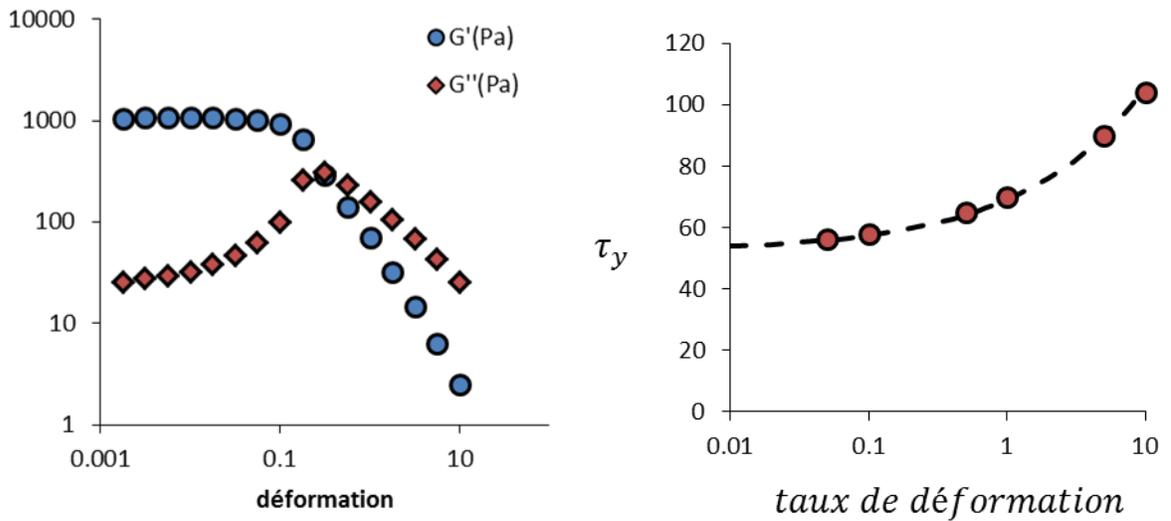


Figure 45 : (a) rampe de déformation sur une émulsion mère (b) Contrainte seuil en fonction du taux de déformation pour une émulsion mère, en pointillé la loi d'Hershel-bulkley avec un exposant $n=0,5$ qui indique un comportement rhéofluidifiant de l'émulsion.

Enfin on détermine le gap optimal pour effectuer les mesures. On met en place de l'émulsion mère avec un gap de 4mm, on effectue une mesure oscillatoire et une mise en écoulement avant de réduire le gap de 0,2mm, puis on recommence l'opération jusqu'à atteindre un gap de 1,4mm. Le module élastique et la contrainte seuil de l'émulsion mère sont tracés en fonction du gap sur la figure 46. On remarque que les valeurs du module élastique et de la contrainte seuil augmentent avec la taille du gap lorsque le gap est inférieur à 2,5mm, ce que l'on attribue à l'effet des stries (de 600 μ m de hauteur) sur le champ de déformation et l'écoulement du matériau. Entre 2,5 et 3,5mm de hauteur, les valeurs de la contrainte seuil et du module élastique sont constantes. Pour minimiser la quantité de matériau utilisée lors des mesures, nous effectuerons toutes les mesures avec un gap 2,5mm.

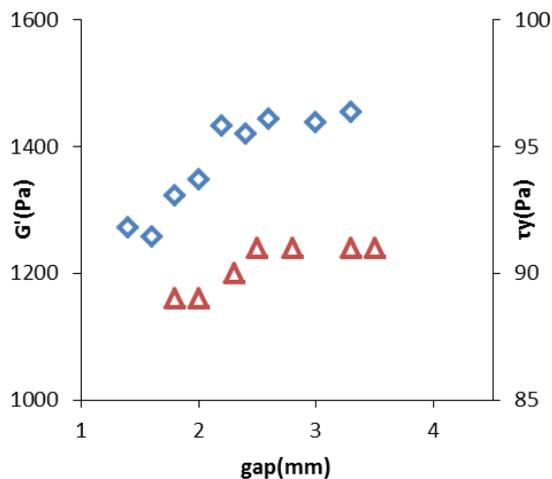


Figure 46 : Evolution de la contrainte seuil et du module élastique en fonction du gap.

Pour connaître $\tau_y(\phi_h)$ et $G'(\phi_h)$ de l'émulsion on définit le protocole de mesure suivant : (1) Mise en place de l'émulsion entre les disques séparés d'une hauteur de 2,5mm ; (2) Mesure oscillatoire à 1Hz pour une déformation de 10^{-3} ; (3) mise en écoulement à un taux de cisaillement de $10^{-3}s^{-1}$. Les résultats sont reportés sur la figure 47. A fraction volumique d'huile comparable, les émulsions générées à l'aide de l'émulsificateur de Couette ont un module élastique et une contrainte seuil très proches, notamment pour la gamme de fractions d'huile $0,67 < \phi_h < 0,77$ qui sera la plus couramment ciblée dans nos expériences. L'émulsificateur est en mesure de produire des émulsions aux propriétés rhéologiques bien connues, que l'on peut décrire à l'aide des formules semi-empiriques de la littérature $\tau_y(\phi_h) = A(\gamma/R)(\phi_h - \phi_c)^2$ et $G'(\phi_h) = A(\gamma/R)\phi_h(\phi_h - \phi_c)$, où A et ϕ_c sont des paramètres ajustables (eq. 29 et eq. 31).

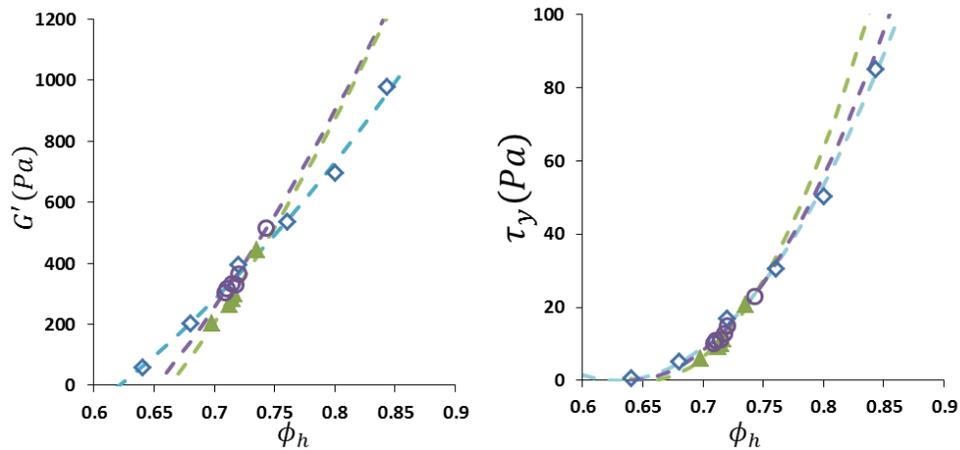


Figure 47 : courbes montrant la contrainte seuil et le module élastique des émulsions utilisées pour produire les mousses d'émulsion. Les symboles correspondent aux points de mesures tandis que les pointillés résultent de l'ajustement des points expérimentaux par les équations 29 et 31.

C. Suspensions de grains

Les suspensions sont constituées d'une phase continue d'eau et de glycérol avec un ratio de 0,7-0,3, dont la densité est d'environ 1050 kg.m^{-3} , et de grains dont le diamètre varie entre $6\mu\text{m}$ et $500\mu\text{m}$, en polyméthacrylate de méthyl (PMMA) ou en polystyrène, dont la densité est respectivement de 1180 et 1040 kg.m^{-3} . Les grains de la marque dynoseeds sont calibrés de sorte que leur polydispersité ne dépasse pas 5%. La densité de la phase continue est ajustée pour se rapprocher au mieux de la densité des grains et limiter le crémage et la sédimentation. En pratique on peut observer la sédimentation des particules de polystyrène les plus grosses ($d_p > 20\mu\text{m}$) en raison du léger écart de densité entre les particules et la phase continue. Les particules sont alors continuellement brassées pour homogénéiser la suspension.

III. Systèmes générés : Mousses de fluide complexe

Dans cette partie les protocoles de génération des mousses de fluides complexes seront décrits. Les propriétés rhéologiques des composants de la mousse de fluide complexe devront être contrôlées lors de la génération.

A. Mousses de grains

Une mousse de grains est préparée à partir de la mousse aqueuse précurseur et de la suspension de grains. La mousse draine partiellement et conserve une fraction des grains contenus dans la suspension, la fraction de grains retenue dépend de leur taille et de leur concentration initiale dans la suspension[83]. Pour décrire correctement les propriétés rhéologiques du milieu interstitiel, il faut coupler : une mesure de rhéologie, une mesure de la fraction en grains et l'observation de la structure des grains dans la mousse.

1. Dispositif de mélange

Dans nos expériences on mélange les suspensions présentées précédemment avec une mousse aqueuse dont la taille des bulles est de $450\mu\text{m}$ de diamètre. Le mélange de la mousse aqueuse et de la suspension de grains s'opère à travers un dispositif fondé sur le principe de flow-focusing, c'est-à-dire le passage simultané dans une constriction des deux phases à mélanger. La mousse aqueuse précurseur qui provient du dispositif de génération de bulles est poussée dans le mélangeur en même temps que la suspension de grains. Mousse et suspension passent ensuite dans une constriction où se fait le mélange.

Il convient toutefois de prendre certaines précautions. (1) Le liquide de la suspension de grains n'est jamais parfaitement isodense, ce qui peut permettre aux grains de sédimenter ou de crêmer dans la seringue d'injection, et entraîner un écart par rapport au système ciblé, ou encore un blocage complet de la suspension si les grains s'agglomèrent à la sortie de la seringue. Pour éviter ces problèmes expérimentaux, la suspension est brassée par un agitateur magnétique, directement dans la seringue le temps de l'expérience. (2) Lorsque la suspension est concentrée, c'est-à-dire lorsque $\Phi_p > 0,5$, les grains peuvent rester bloqués à la sortie de la seringue alors qu'ils sont plus petits que l'orifice de sortie. Ce phénomène appelé « bridging » découle d'une observation faite par Beverloo en 1961[88], la vitesse d'écoulement d'un milieu granulaire à travers un trou dépend de la taille du trou et de la taille des grains. En effet, lorsque les grains ont une taille de l'ordre de grandeur de l'orifice de sortie, ils peuvent former des voutes éphémères qui ralentissent l'écoulement des grains. Dans notre cas le liquide interstitiel s'écoule alors plus rapidement que les grains et la fraction volumique de grains augmente alors jusqu'au blocage total. Pour s'affranchir de cet effet il faut augmenter la taille de l'orifice de sortie de la seringue. (3) Une fois la mousse de grains générée, il est pratique de l'acheminer jusqu'au récipient de mesure à l'aide d'un tube flexible. Les grains contenus dans la mousse sont soumis à un cisaillement, ils drainent et ont tendance à se déplacer : des zones les moins cisailées vers les zones les plus cisailées. Pour éviter la ségrégation, il faut déposer la mousse directement dans les récipients ou utiliser un tube

avec un diamètre interne faible pour diminuer au maximum le gradient de cisaillement à l'origine de l'inhomogénéité.

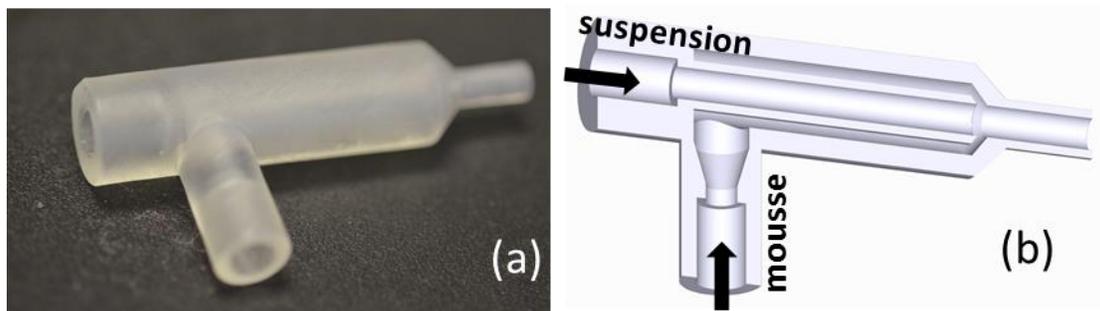


Figure 48 : (a) Photographie du mélangeur (b) schéma en coupe du mélangeur

Par ailleurs la mousse aqueuse ne retient pas tous les grains contenus dans la suspension[51]. Le chargement de la mousse dépend du paramètre de confinement λ . La Figure 49 montre la rétention des particules par la mousse aqueuse, c'est-à-dire le rapport entre le volume de particules retenues par la mousse et le volume des particules présentes dans la suspension initialement. On remarque que pour des $\lambda < 2$ la mousse ne retient pas toutes les particules présentes et on observe deux comportements distincts :

- Pour de grandes fractions de grains dans la suspension, $\varphi_p \approx 0,5$, on observe que plus λ est grand plus les particules sont retenues dans le réseau de la mousse, la rétention des grains croît continument avec λ , que la rétention soit collective ou individuelle.
- En revanche, pour des fractions de grains plus faibles, on remarque une baisse importante de la rétention des particules lorsque $\lambda < 1$. La rétention collective des grains nécessite que la fraction de particules de la suspension soit supérieure à une fraction de particules critique φ_p^c qui dépend de λ [57]. Si φ_p^c n'est pas atteinte les particules sont en suspension dans la phase continue de la mousse et la fraction dépend du volume du réseau interstitiel. Ceci est caractérisé par la diminution brutale de la quantité de particules retenues.

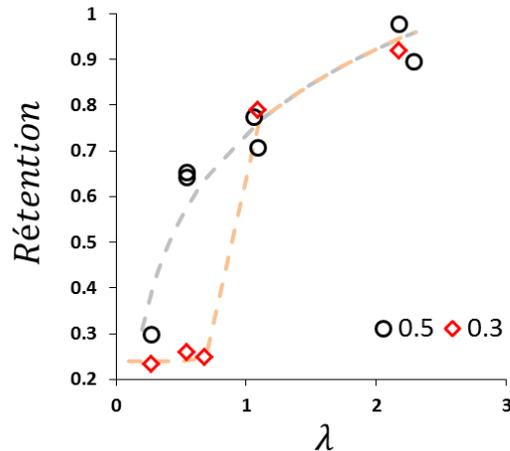


Figure 49 : Rétention des particules dans une mousse dont les bulles font 450 μ m de diamètre. Pour deux fractions volumiques de particules différentes dans la suspension avant le mélange. Les traits en pointillés représentent des guides pour les yeux.

Expérimentalement, pour augmenter la fraction de particules de la mousse de grains on augmente le volume de suspension de grains par rapport à celui de la mousse aqueuse lors du mélange. Cependant l'augmentation de la fraction interstitielle diminue λ et la rétention des particules. De plus quand le liquide drainé est trop abondant, le vane peut se trouver partiellement immergé dans le liquide et perturber la mesure rhéologique. La fraction interstitielle de la mousse de grains avant drainage est donc limitée à 0,17. L'ensemble de ces considérations pose les limites expérimentales quant à la fraction de particules retenues dans les mousses : lorsque $\lambda < 1$ les mousses produites ont une fraction de particules limitée à 3%, tandis que lorsque les $\lambda > 1$ les mousses produites ont une fraction de particules pouvant atteindre 6%.

2. Structures observées

La localisation des grains et la structure qu'ils adoptent dépendent du paramètre de confinement λ et de la fraction de particules ϕ_p [58][83].

La mousse aqueuse est un piège idéal pour les grains qui, selon leur taille, s'insèrent à différents niveaux de sa structure. Ces niveaux sont par ordre croissant de taille : le réseau interstitiel constitué des bords de Plateau et de nœuds, les bulles et la mousse en tant que fluide à seuil continu.

Si l'on considère un unique grain, on observe que sa localisation dans ces éléments dépend essentiellement de λ . Comme le montre la Figure 50, quand $\lambda \ll 1$ une particule n'est pas retenue dans le réseau de la mousse constitué des bords de Plateau et des nœuds car son diamètre est inférieur à la taille de la plus petite des constriction du réseau ; à l'inverse quand $\lambda \gg 1$ la particule ne se localise plus en fonction des éléments constitutifs de la mousse aqueuse (Figure 50-bille de 3mm), elle voit la mousse comme un milieu continu. Entre ces valeurs extrêmes de λ , la particule est exclue peu à peu de la du réseau interstitiel de la mousse à mesure que λ augmente. La particule est rapidement exclue du réseau interstitiel (Figure 50-80 μ m) pour venir se placer entre les bulles (Figure 50-140 μ m), de telle sorte

qu'avec l'augmentation de λ la particule prend la place d'une bulle lorsque les diamètres bulles-particules sont comparables (Figure 50-500 μm).

La formation de structure est dépendante de λ mais aussi de ϕ_p . Lorsque $\lambda < 1$ l'augmentation de ϕ_p conduit à l'apparition d'une structure percolée à travers le réseau de la mousse que nous appellerons « squelette granulaire ». L'épaisseur du squelette augmente avec ϕ_p (figure 51-20 μm). Lorsque $\lambda \gg 1$ la position des particules n'est plus en lien avec la localisation des bords de Plateau et des nœuds, les particules remplissent le volume de la cuve à mesure que ϕ_p augmente et leur position est aléatoire. Pour les valeurs de λ intermédiaires les particules se localisent en fonction de λ et forment des petits agglomérats à mesure que la fraction en particules augmente (figure 51-80 μm et 140 μm). On notera que lorsque $\lambda \approx 1$, l'augmentation de la fraction de particules conduit à l'apparition d'une structure percolée particulière que nous appellerons : collier de particules. Les particules envahissent les bords de plateau en formant une unique ligne de particules. Une fois le collier formé, lorsque la fraction augmente, les particules sont stockées dans les nœuds (figure 51-40 μm).

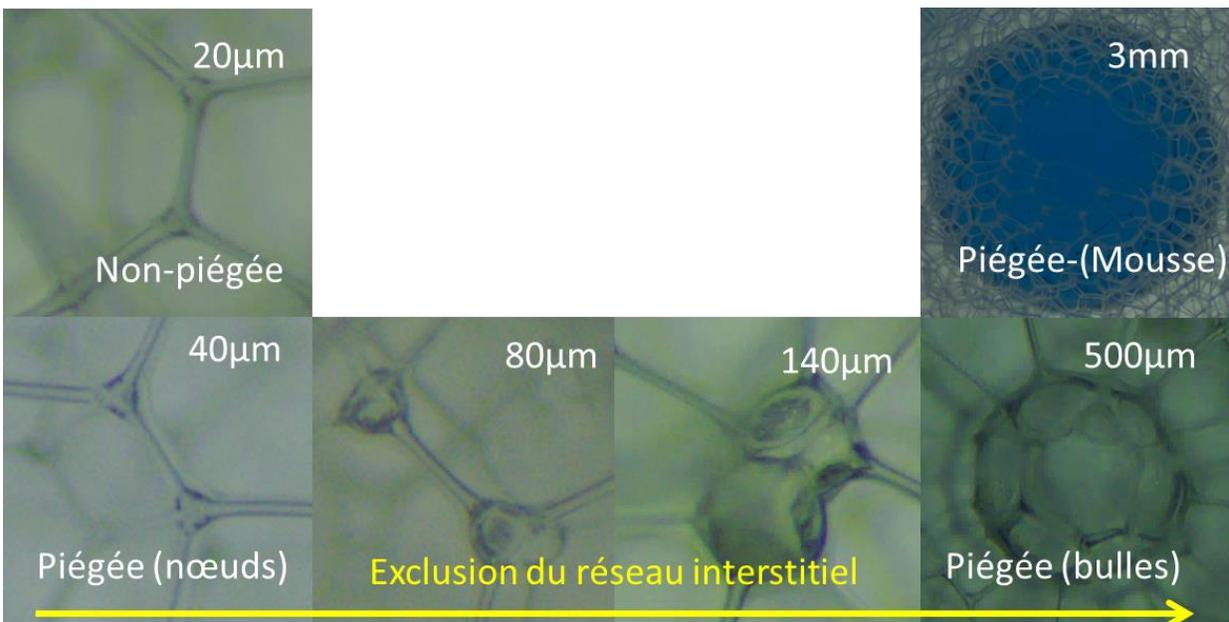


Figure 50 : Mousse de grains avec des bulles de 450 μm de diamètre et $\phi_p = 0,01$. L'échelle est donnée par la taille des particules. Les valeurs de λ sont calculées pour une mousse initialement à $\phi = 0,9$

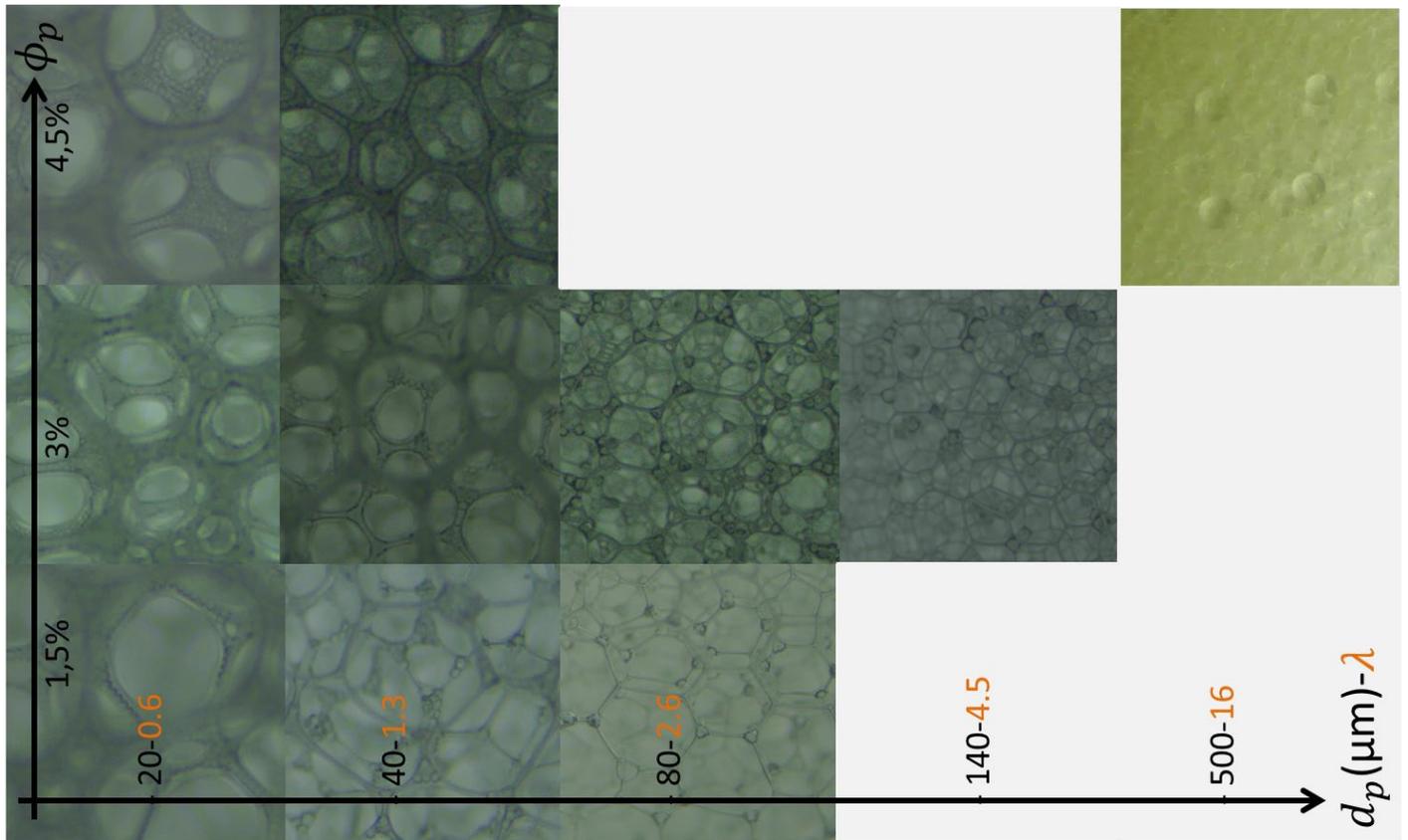


Figure 51 : Evolution de la structure des grains dans la mousse en fonction de leur taille et de la fraction volumique de grains. L'échelle est donnée par la taille des bulles 450 μm de diamètre et les valeurs de λ sont calculées pour une mousse initialement à $\phi = 0,9$, bien que les mousses à l'image soient généralement drainées.

3. Caractérisation des mousses de grains

Les mesures sont faites à l'équilibre, lorsque la mousse a cessé de drainer. On mesure d'une part la fraction en gaz et en grains de la mousse, d'autre part ses propriétés rhéologiques. Nous remplissons deux récipients, un pour la mesure de rhéologie et l'autre pour les mesures de fractions.

a) Mesures de rhéologie

Les mesures rhéologiques sont faites avec une géométrie vane car la mousse de grains est un matériau fragile et drainant. Le drainage des mousses de grains entraîne dans certains cas une augmentation très importante de la contrainte seuil et du module élastique, jusqu'à une valeur stationnaire ; c'est donc cette dernière que nous cherchons à mesurer. Pour s'assurer que la mousse de grains a fini de drainer, l'évolution du module élastique de la mousse est suivie au cours du temps comme le montre la figure 53. Le module des mousses de grains de 80 μm ($\lambda > 1$) n'évolue pas au cours du temps, les grains sont retenus par le réseau de la mousse et la phase continue de la suspension s'écoule autour des grains figés. Dans ce cas le temps caractéristique de drainage est faible par rapport au temps préparation et de

mise en place de l'échantillon. A l'inverse quand $\lambda < 1$, le drainage est ralenti par deux effet distincts (1) les grains ne sont pas retenus par le réseau et la suspension s'écoule, sa viscosité dépend de la fraction en grains de la suspension (2) A mesure que la suspension draine et que le réseau se resserre, les grains sont piégés collectivement et forment un milieu poreux qui diminue la perméabilité de la mousse. Pour ces raisons, on observe pour les mousses de $20\mu\text{m}$ (Figure 52) que plus la fraction volumique de particules de la suspension mélangée est élevée plus le temps de drainage augmente. On considère que l'équilibre est atteint quand le module élastique de mousse devient constant.

La mesure du module élastique linéaire des mousses de grains est réalisée en appliquant une rampe de déformation. La Figure 53 montre que la déformation critique des mousses de grains dépend de la fraction en particules et de la taille des particules. On observe d'ailleurs que la gamme de déformation à explorer pour obtenir le comportement global du matériau s'étend sur 5 décades, d'une déformation de 10^{-4} à une déformation de 10.

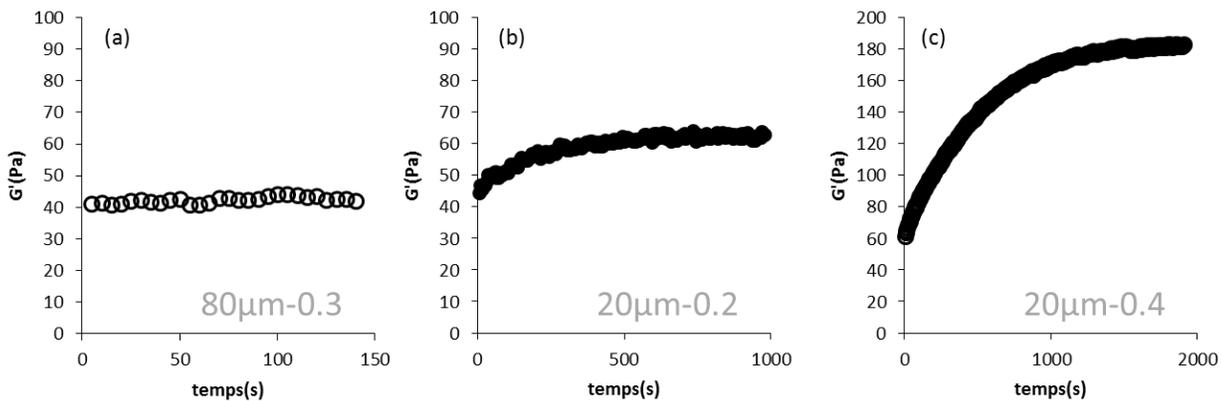


Figure 52 : (a) Mousse de grains avec $d_p = 80\mu\text{m}$ et $D_b = 450\mu\text{m}$, la suspension avant le mélange a une fraction de grains $\phi_p = 0,3$ (b) Mousse de grains avec $d_p = 20\mu\text{m}$ et $D_b = 450\mu\text{m}$, la suspension avant le mélange a une fraction de grains $\phi_p = 0,2$ (c) Mousse de grains avec $d_p = 20\mu\text{m}$ et $D_b = 450\mu\text{m}$, la suspension avant le mélange a une fraction de grains $\phi_p = 0,4$

La Figure 54 montre le couple et le déplacement angulaire en fonction du temps. On remarque que pour des mesures oscillatoires qui imposent des déformations supérieures à 10^{-3} le bruit de mesure est faible. Quand la déformation atteint 10^{-4} le rhéomètre réussit encore à imposer le déplacement demandé, les oscillations du couple sont dues à la boucle de rétroaction du rhéomètre qui ajuste en permanence le couple pour que la géométrie effectue le déplacement demandé. Avec nos mesures, on atteint donc la limite des déformations que le rhéomètre réussit à imposer pour ce matériau.

Alternativement à la rampe de déformation, on peut mesurer la contrainte seuil à l'aide d'une expérience de mise en écoulement du matériau à un taux de cisaillement de 10^{-3} s^{-1} .

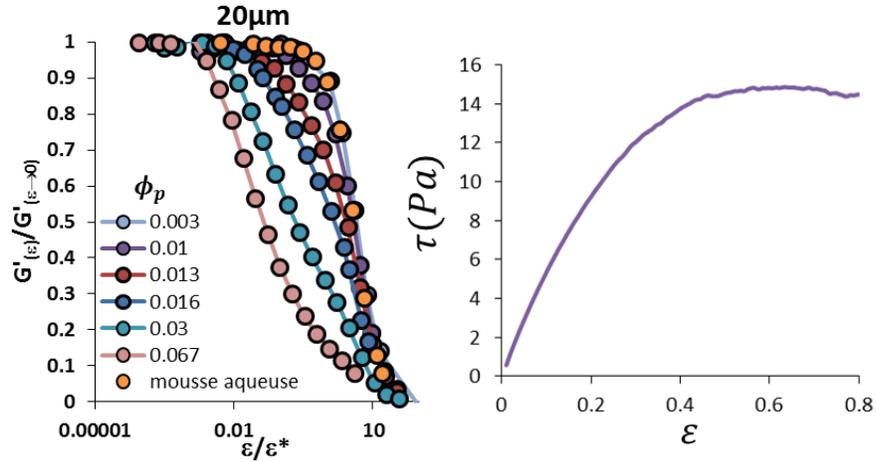


Figure 53 : (a) rampe de déformation pour des mousses de grains de $20\mu\text{m}$ à différentes fractions de grains : en ordonnées le module élastique adimensionné par le module élastique linéaire, en abscisses la déformation adimensionnée par la déformation critique d'une mousse aqueuse sans particule à la même fraction de gaz (b) courbe de mise en écoulement d'une mousse de grains de $20\mu\text{m}$ avec $\phi_p = 0.02$

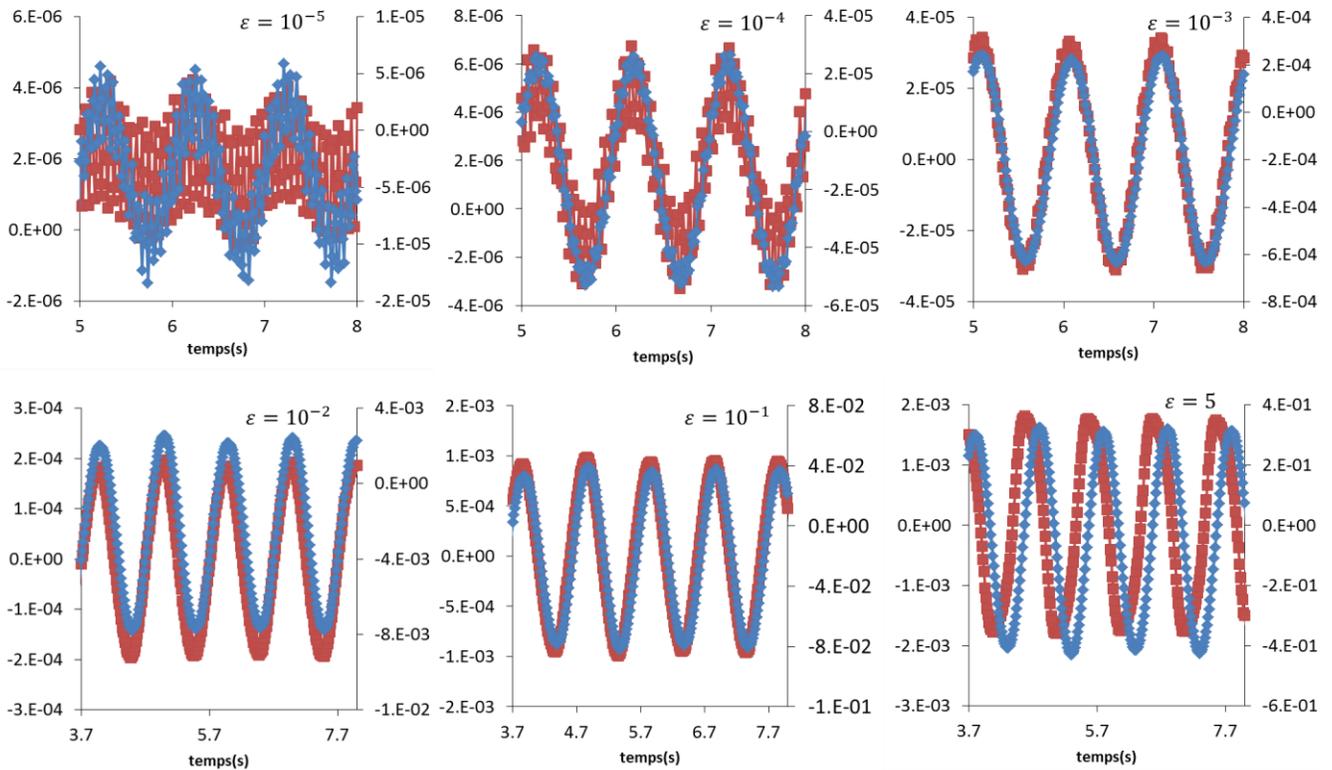


Figure 54 : Mesure oscillatoire à 1hz pour différentes déformations sur une mousse de grain de $20\mu\text{m}$ avec $\phi_p = 0.035$. Le couple (N.m) est représenté en rouge et le déplacement angulaire (rad) est représenté en bleu.

b) Mesure de fraction de grains

La fraction de grains de la mousse est mesurée après le drainage de la suspension, lorsque le module élastique n'évolue plus dans le temps : une seringue dont l'embouchure a été découpée est remplie de mousse de grains sur une hauteur équivalente à celle de la cuve de rhéométrie (Figure 55). On prélève la mousse drainée, soit dans son intégralité, soit strate par strate (Figure 55), pour obtenir respectivement la fraction moyenne en particule ou la fraction en particule de la mousse en fonction de sa hauteur.

La mesure de la fraction en grains nécessite d'isoler les grains de la phase continue pour déterminer leur volume. Une fois prélevé et pesé, le volume de mousse de grains V est dilué avec de l'éthanol pour casser les interfaces liquides-gaz. Les grains sédimentent et le surnageant d'eau-glycérol-éthanol est retiré. Les grains sont ensuite rincés plusieurs fois selon le même protocole avant d'être placés à l'étuve 24h à 60°C. Une fois les grains secs pesés, on en déduit la fraction de grains.

$$\phi_p = \frac{M_p / \rho_p}{V} \quad \text{eq. 75}$$

Avec M_p la masse de grains pesée et ρ_p la densité de grains pesée.

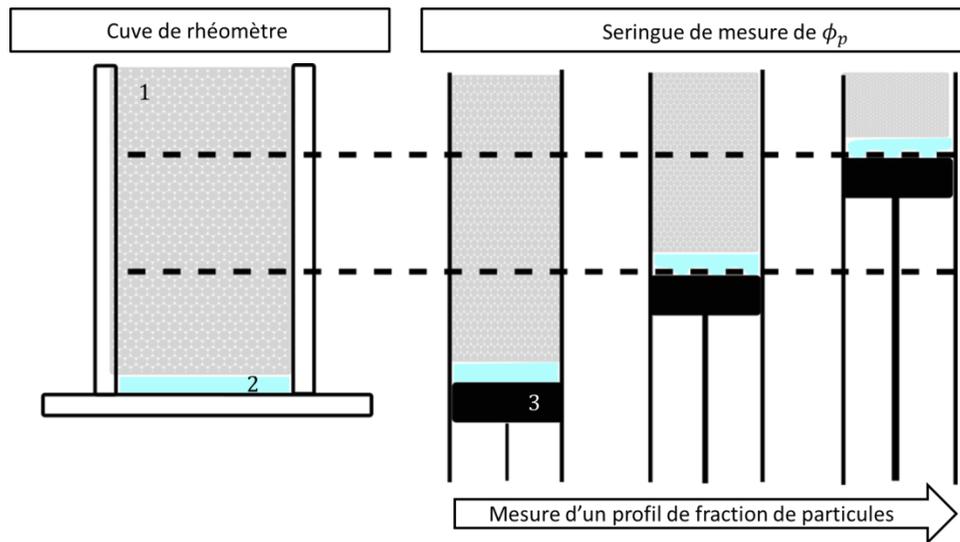


Figure 55 : (1) Mousse de grains (2) Liquide drainé (3) Seringue avec le bout tronqué, en noir le piston. Le piston est poussé, un volume connu de mousse de grains est extrait et pesé.

Pour s'assurer que les particules sont uniformément réparties dans les mousses, nous avons mesuré les profils verticaux de fraction de grains pour plusieurs échantillons, dont une caractérisée par $\lambda < 1$ (grains de 20 μm) et une caractérisée par $\lambda > 1$ (grains de 40 μm).

La Figure 56-a-d montre les profils obtenus et valident notre méthode de génération d'échantillons homogènes. Nous comparons les profils entre eux en normalisant les fractions volumiques de particules par la fraction volumique moyenne de chaque échantillon.

Pour les mousses de $20\mu\text{m}$ (Figure 56-b), il apparaît que les profils les plus uniformes sont les profils de particules des mousses fortement chargées $\langle \phi_p \rangle \geq 0,02$, les profils de mousses moins chargées, c'est-à-dire $\langle \phi_p \rangle \leq 0,01$ sont un peu moins uniformes : en effet $0,7 \leq \Delta\phi_p / \langle \phi_p \rangle \leq 1,3$ car la rétention collective a lieu lorsque les suspensions sont suffisamment concentrées. Pour les mousses de $40\mu\text{m}$, la capture individuelle permet de faire des mousses de grains homogènes pour des fractions de particules $\langle \phi_p \rangle \leq 0,02$, le cas de la mousse de grains avec $\phi_p = 0.045$ a un profil moins uniforme ($0,8 \leq \Delta\phi_p / \langle \phi_p \rangle \leq 1,2$) mais cela est probablement lié au blocage des grains dans la seringue au moment de l'expérience (phénomène de « bridging »).

On en conclue que les deux modes de rétention permettent d'obtenir des mousses de grains avec des profils relativement uniformes, λ fixant uniquement le mode de rétention des grains et, en conséquence, la fraction de grains retenus.

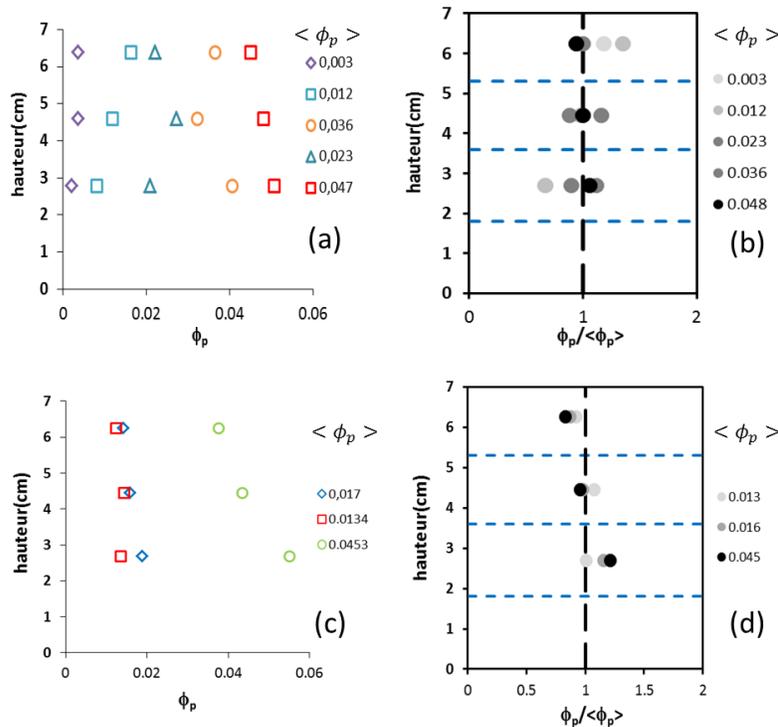


Figure 56 : (a) Profils des fractions volumiques de grains ($20\mu\text{m}$) dans les mousses (b) Profils de fractions volumiques de particules des mousses de grains $20\mu\text{m}$ normalisés par la moyenne des fractions volumiques de grains sur la hauteur. (c) Profils de fractions volumiques de particules de mousses de grains de $40\mu\text{m}$. Profils des fractions volumiques des particules des mousses de grains $40\mu\text{m}$ normalisés par la moyenne des fractions volumiques de grains sur la hauteur.

B. Mousse d'émulsion

1. Dispositif de mélange

Le dispositif de mélange fonctionne sur le principe du flow-focusing. Comme pour les mousses de grains, l'émulsion et la mousse sont amenées simultanément au niveau d'une constriction où elles sont mélangées. Plusieurs mousses avec des tailles de bulles différentes sont mélangées : $R=150, 270, 300$ et $400\mu\text{m}$; de même l'émulsion a un module élastique linéaire qui varie entre 0 et 1000Pa et une contrainte seuil qui varie entre 0 et 50Pa.

A la différence de la suspension de grains, l'émulsion possède une contrainte seuil et est constituée en majeure partie d'huile de silicone, un anti-mousse. Pour prendre en compte ces particularités et effectuer un mélange convenable, des modifications ont été apportées au mélangeur des mousses de suspensions.

L'effet anti-mousse de l'huile de silicone est fortement amoindri par la présence de TTAB, qui stabilise les films eau/gaz et eau/huile, assurant la stabilité de la mousse d'émulsion. Néanmoins il peut arriver qu'un film d'huile se dépose dans l'intérieur du mélangeur et entraîne la rupture de la mousse aqueuse avant que le mélange ne puisse se faire. Pour ces raisons, le mélangeur est entièrement démontable et peut être lavé à l'aide d'une solution de TTAB si de l'huile venait à se déposer à l'intérieur (Figure 57). De plus le passage simultané de l'émulsion et de la mousse à travers la constriction pose parfois problème. L'émulsion est un fluide à seuil qu'il faut pousser assez fortement (pression seuil) pour qu'il s'écoule à travers la constriction. Il est nécessaire que la mousse ait une pression suffisante pour pousser l'émulsion. La pression de la mousse doit augmenter rapidement dans le mélangeur pour éviter que l'émulsion ne s'accumule au niveau de la constriction et qu'elle l'obture. Il est donc nécessaire de limiter la pression que la mousse aqueuse doit atteindre pour pousser l'émulsion, ce qui exclue la possibilité d'ajouter un tube de sortie ajoutant des pertes de charge qu'il faudra compenser en amont. La forme du mélangeur a donc été modifiée pour que la constriction atteigne le fond de la cuve et permette son remplissage. L'obtention d'un écoulement stationnaire permettant le mélange est également dépendante de la séquence de mise en route des débits des deux constituants. Par exemple, il est possible d'augmenter progressivement le débit d'émulsion jusqu'à la valeur cible, ce qui est plus efficace que d'imposer brutalement le débit cible. La difficulté de la mousse à pousser l'émulsion se traduit expérimentalement par une difficulté à atteindre les cibles de fraction de gaz de la mousse et de fraction d'huile de l'émulsion interstitielle.



Figure 57 : (1) Mélangeur (2) Capillaire du dispositif de dilution, il s'insère dans le mélangeur (3) Embout démontable avec une constriction à l'extrémité.

La Figure 58 montre que quelle que soit la fraction volumique de gaz entre 0,87 et 0,95, les modules élastiques de l'émulsion interstitielle peuvent atteindre jusqu'à 600Pa. Si l'on souhaite obtenir des mousses d'émulsions dont le module élastique de l'émulsion interstitielle est plus élevé, il est nécessaire de diminuer le débit d'émulsion. En effet plus le module élastique de l'émulsion interstitielle augmente plus la fraction de gaz des mousses d'émulsion augmente. Pour s'assurer que cette tendance ne biaise pas nos résultats nous avons réalisé une mousse d'émulsion avec un module élastique élevé et une basse fraction de gaz, ainsi qu'une mousse d'émulsion avec une fraction de gaz élevée et un faible module élastique (cercles rouges-Figure 58)

Pour contrôler au mieux la fraction d'huile dans l'émulsion le dispositif de dilution est inclus dans le mélangeur (Figure 57).

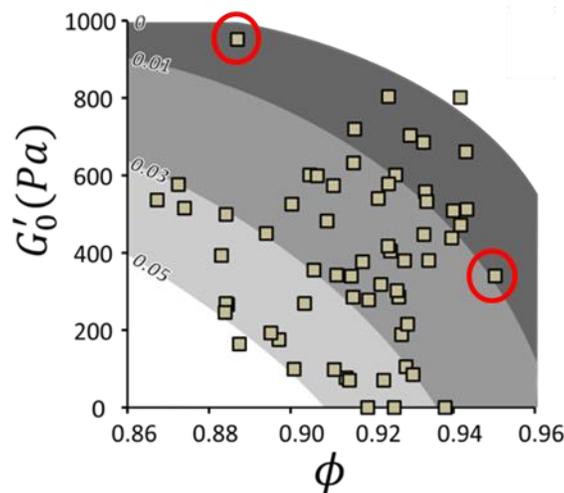


Figure 58 : module élastique de l'émulsion interstitielle en fonction de la fraction de gaz. Les bandes de couleurs représentent le débit de liquide ajouté pour ajuster les propriétés de l'émulsion interstitielle.

Il existe toutefois une limite expérimentale liée à la stabilité de la mousse mélangée avec l'émulsion. En effet lorsque la mousse et l'émulsion sont mélangées, elles sont soumises à un cisaillement au niveau de la constriction qui peut être suffisant pour casser les bulles de la mousse. La rupture des bulles se fait à

partir d'une contrainte critique appliquée à la mousse par le milieu suspendant. Il est donc naturel de définir le critère de rupture à partir du nombre capillaire de Bingham Ca_y , car quel que soit le taux de cisaillement auquel la mousse est mélangée, la contrainte appliquée sur les bulles sera au moins aussi grande que la contrainte seuil. Lucie Ducloué a d'ailleurs observé dans ses travaux que la mousse aqueuse ne peut être mélangée à la mousse sans rupture des bulles en dessous d'une valeur du capillaire de Bingham de 0,2.[70]. Ces résultats sont confirmés par nos expériences, il est difficile de mélanger les bulles de bulles de 150 μm avec des émulsions dont le seuil dépasse 50Pa.

2. Structure des mousses d'émulsion.

Une fois le mélange terminé, les gouttelettes d'huile de quelques microns de diamètre se voient rapidement expulsées des films vers les bords de Plateau et les nœuds où elles forment un « squelette » d'émulsion (figure 12).

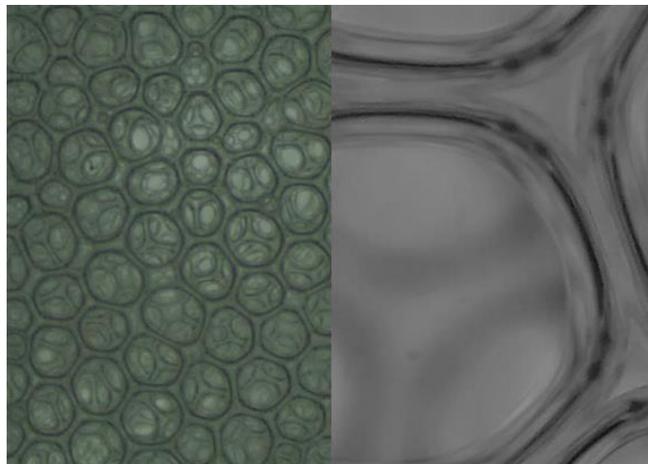


Figure 59 : Mousse d'émulsion. Les bulles font 300 μm de diamètre.

Les mousses d'émulsion obtenues avec notre dispositif expérimental ne drainent pas, le profil de fraction de gaz est constant sur la hauteur de l'échantillon. Selon Sikorski [89] la contrainte seuil nécessaire à stopper le crémage d'une bulle de 800 μm de diamètre serait d'environ 2 Pa ce qui est cohérent avec l'observation expérimentale.

Les mousses d'émulsions sont stables pendant plusieurs heures, malgré la présence d'huile dans le réseau interstitiel. Il a été montré que la stabilité des interfaces en contact avec une gouttelette d'huile ou une émulsion dépend surtout de la stabilité du film de pseudo-émulsion, c'est-à-dire le film de liquide entre la goutte d'huile et l'interface liquide-gaz [49]. Ces films sont caractérisés par une pression de disjonction critique [90] au-delà de laquelle l'huile parvient à l'interface liquide-gaz et déstabilise le système. Pour une mousse aqueuse, la pression appliquée par l'interface liquide-gaz d'une mousse sur

le réseau interstitiel s'exprime généralement à partir de la pression osmotique, dépendante ϕ et de D_b . Dans le cas des mousses d'émulsion, l'émulsion et la mousse aqueuse ont des pressions osmotiques différentes, et on peut imaginer qu'un équilibre se réalise par le transfert de phase continue, où le composant qui a la pression osmotique la plus élevée draine le liquide de l'autre. La Figure 60 montre les pressions osmotiques imposées par l'émulsion et les bulles de la mousse d'émulsion : les valeurs respectives se recouvrent pour les émulsions les plus concentrées ; lorsque la fraction en huile diminue les pressions osmotiques peuvent différer d'un ordre de grandeur et la mousse devrait alors pomper la phase continue de l'émulsion. Compte-tenu de cet équilibre entre pressions osmotiques, il est intéressant d'essayer de déterminer si le liquide pris à l'émulsion par la mousse n'affecte pas de manière significative sa concentration en huile. On fait l'hypothèse raisonnable que le liquide pompé par la mousse est essentiellement stocké dans les films (les gouttelettes d'huile ont été expulsées des films qui ont pu éventuellement garder une partie du liquide suspendant).

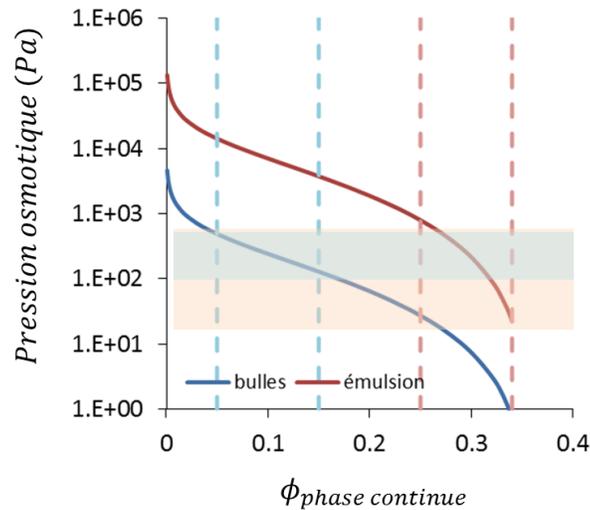


Figure 60 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction de liquide pour une mousse aqueuse de TTAB avec $D_b=450\mu\text{m}$ et une émulsion huile dans l'eau avec $d_g=4\mu\text{m}$. Les pointillés rouges représentent les gammes de fraction d'huile de l'émulsion, les pointillés bleus représentent la gamme de fraction de gaz des mousses d'émulsions. La zone rouge transparente correspond à l'intervalle de pression osmotique imposée par l'émulsion, la zone bleue transparente représente l'intervalle de pression osmotique imposée par les bulles de la mousse d'émulsion.

On veut déterminer la proportion de liquide contenue dans les films pour savoir si le liquide pompé par les films peut modifier les propriétés rhéologiques de l'émulsion.

On commence par donner une expression de la fraction liquide qui prend en compte les films. Pour une épaisseur h non-nulle, il faut ajouter une couche de cette épaisseur sur toute la surface de la bulle, soit [6] :

$$\phi_{ltot} = \phi_l + 1,18 h/L \quad \text{eq. 76}$$

Avec $L = D_b/2.78$

Or la totalité de la surface d'une bulle n'est pas occupée par les films (il y a aussi les nœuds et bords de Plateau). La fraction de la surface de bulle occupée par les films [6] est :

$$\alpha(\phi_l) = (1 - 1,52\phi_l^{0,5})^2 \quad \text{eq. 77}$$

On peut maintenant calculer la proportion de liquide contenu dans les films :

$$\chi_f = \frac{1}{\phi_l} (1,18 \frac{h}{L} \alpha(\phi_l)) \quad \text{eq. 78}$$

Pour une mousse avec une fraction de liquide de 0,1 et une épaisseur de films $h \approx 20nm$ (valeur choisie arbitrairement pour être de l'ordre de la dizaine de nanomètre) on trouve $\chi_f \approx 0.03\%$, une valeur très faible. Avec ces paramètres, l'effet d'augmentation de concentration des gouttelettes du fait de leur exclusion par les films est négligeable. On pourra donc mesurer la concentration de l'émulsion comme cela est expliqué dans le paragraphe suivant

3. Mesures de la fraction d'huile et de la fraction de gaz

Pour connaître la fraction d'huile ϕ_h de l'émulsion interstitielle et la fraction de gaz ϕ dans la mousse d'émulsion, il est nécessaire de peser l'échantillon après le remplissage. Le dispositif impose correctement le débit d'émulsion, car il s'agit d'un fluide incompressible, mais la compressibilité de la mousse ne garantit pas d'imposer le débit de consigne. La pesée permet de connaître la fraction en gaz de la mousse d'émulsion, d'en déduire le débit de mousse aqueuse effectif lors du mélange, pour calculer en retour la fraction d'huile de l'émulsion interstitielle.

On déduit de la pesée, la valeur de la fraction de gaz :

$$\phi^* = 1 - \rho^* / \langle \rho_{em} \rangle \quad \text{eq. 79}$$

Avec avec ρ^* la densité de l'échantillon déduite de la pesée et $\langle \rho_{em} \rangle = 1,005$ la densité des mousses d'émulsions. La densité des mousses d'émulsion est calculée pour une émulsion avec $\phi_h = 0,7$, en sachant que la densité de l'huile vaut 0,97 et que la densité de la phase continue dépend de son ratio eau-glycérol ; on fixe la densité de la phase continue comme étant la moyenne entre la densité de la phase continue de l'émulsion avec un ratio eau-glycérol de 50-50 ($\rho = 1,13$) et de la phase continue de la mousse avec un ratio eau-glycérol de 70-30 ($\rho = 1,08$). De ϕ^* on détermine les valeurs de débit de mousse :

$$D_m^* = \frac{\phi^* (D_{em} + D_{pc})}{((1 - \phi_l) - \phi^*)} \quad \text{eq. 80}$$

Puis les valeurs de la fraction en huile de la mousse.

$$\phi_h = \frac{\phi_h^0 D_{em}}{D_{em} + D_m^* \phi_l + D_{pc}} \quad \text{eq. 81}$$

4. Mesures de rhéologie

Comme pour la mousse aqueuse les mesures sont faites avec la géométrie de vane pour ne pas détériorer l'échantillon. Le remplissage se fait directement au fond de la cuve. On effectue successivement une mesure oscillatoire à une déformation de 10^{-3} et une fréquence de 1hz puis une mise en écoulement du matériau à un taux de cisaillement de $10^{-3} s^{-1}$. Comme on peut l'observer sur la rampe de déformation (figure 61), la mousse d'émulsion a un module élastique constant en dessous d'une déformation de 0.5, ce qui justifie notre mesure oscillatoire à une déformation de $10^{-3} s^{-1}$.

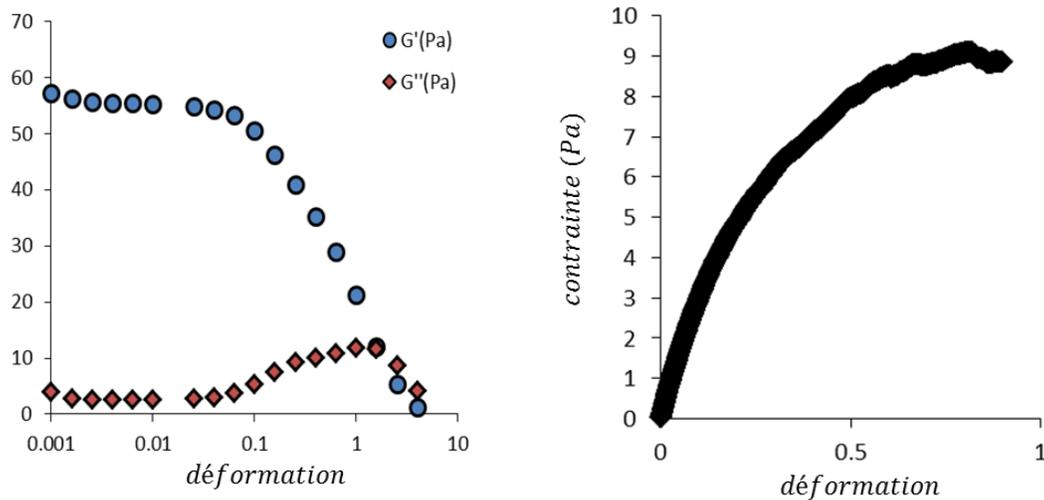


Figure 61 : (a) rampe de déformation à 1Hz (b) Mise en écoulement de la mousse d'émulsion à un taux de cisaillement de $10^{-3} s^{-1}$.

Chapitre III. Elasticité linéaire des mousses de grains

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire le comportement rhéologique des mousses de grains, en s'intéressant notamment à l'influence du paramètre de confinement λ .

Dans un premier temps, nous étudierons des mousses chargées en grains avec un paramètre de confinement $\lambda < 1$, plus précisément les mousses dont le réseau est constitué d'un empilement de grains. Nous proposerons d'ailleurs un modèle pour décrire le module élastique de ces mousses.

Enfin l'effet de la transition d'exclusion sera étudié d'un point de vue rhéologique et comparé avec les travaux de Haffner et al[51] sur le drainage des mousses de grains et de Khidas et al[63] sur le renforcement du module élastique des mousses solides molles par des grains.

II. Article sur l'élasticité linéaire des mousses de grains percolés

Optimal strengthening of particle-loaded liquid foams

F. Gorlier¹, Y. Khidas², A. Fall¹ and O. Pitois^{1,*}

¹ *Université Paris Est, Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS – École des Ponts ParisTech – IFSTTAR
cité Descartes, 2 allée Kepler, 77420 Champs-sur-Marne, France.
francois.gorlier@ifsttar.fr ; abdoulaye.fall@ifsttar.fr ; olivier.pitois@ifsttar.fr*

² *Université Paris Est, Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS – École des Ponts ParisTech – IFSTTAR
5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.
yacine.khidas@u-pem.fr*

* corresponding author

Abstract:

1. Introduction

Foaming of complex fluids is widely encountered in industrial processes as the first step in the elaboration of aerated materials. Such an aeration process is performed in order to improve thermal and acoustical performances of materials or simply to make them lighter and to save raw resources. Typical examples can be found in the production of materials for the building industry[91], of ceramic foams[92], of products for food[93] and cosmetic industries. Note also that the mining industry extensively resorts to mixtures of foam and particles through the flotation process that is widely used to separate ores[94].

The production of advanced aerated material requires controlling the final pore morphology. For example, pore size and pore connectivity have strong effects on sound absorbing efficiency[95]. Unfortunately, several foam aging processes act before the complete hardening of foamy systems to degrade the microstructure that has been set up during the aeration step: the drainage of the interstitial phase (the continuous phase between the gas bubbles) and the simultaneous rising of the bubbles, the ripening (the gas exchange between bubbles) and the coalescence process[96], [97]. Recent studies have shown that those aging processes can be controlled in taking advantage of the rheological properties of fluids to be foamed, such as clays[54], [98], coal fly ashes[52], colloidal suspensions[99]–[102],

emulsions[49], [53], [103], granular suspensions[51], [57]. In the elaboration of optimized foamed materials, the rheological behavior of those complex foams is also of primary interest. For example, elasticity and yield stress properties allow the material to sustain external forces and to keep its initial shape under gravity [71], [73], [104]. In contrast, filling of molds requires an appropriate workability of the fresh foamy paste. In this regard, rheology of aqueous foams[4], [97] and rheology of suspensions[60], [105] have been studied mostly separately and only few recent studies have however tackled the issue of coupling of interstitial rheology and bubble elasticity in foams[54], [59]. Whereas a satisfactory modeling of the global rheology is still lacking, unusual and interesting rheological behaviors have been reported. Cohen-Addad et al.[59] provided a very enlightening example of the strong synergistic effects that can be brought about in complex liquid foams: it is shown that adding a tiny amount of non-colloidal particles in aqueous foams allows for elastic and loss shear moduli to be enhanced by more than one order of magnitude. Particle-size dependence is reported, i.e. the effect is all the more pronounced as the particle size is smaller, but however the authors do not conclude on strengthening behavior as the particle-to-bubble size ratio is further decreased. The investigation of such a behavior is precisely the purpose of this article. We therefore focus on the effect of small particle-to-bubble size ratios, i.e. smaller than 0.1, and we measure the complex modulus as a function of particle size and particle volume fraction. As shown in the following our results highlight a new elastic regime characterized by unequaled modulus values as well as independence of size ratio.

2. Materials and methods

Particle-loaded foams are prepared by mixing aqueous foam and granular suspension. The first step of the preparation is the production of precursor aqueous foam with well-controlled bubble size D_b and gas volume fraction. Foaming liquid and perfluorohexane-saturated nitrogen are pushed through a T-junction allowing the control of the bubble size by adjusting the flow rate of each fluid; for the present study only one bubble size has been used: $D_b = 450\mu\text{m}$. Produced bubbles are collected in a glass column and constant gas fraction equal to 0.99 is set over the foam column by imbibition from the top with foaming solution. Secondly, we prepare suspensions of polystyrene beads, with a volume fraction chosen within the range 0.05-0.55 and a monodisperse particle size $d_p \in [6, 10, 20, 30] \mu\text{m}$. Note that those two components share the same continuous phase, which is composed of distilled water 80% w/w and glycerol 20% w/w, and trimethyl(tetradecyl)azanium bromide at a concentration 5 g.L^{-1} . Shear viscosity and density of that solution have been measured to be equal to 1.7 mPa.s and 1050 kg.m^{-3} respectively. The surface tension of the solution has been measured to be equal to 38 mN.m^{-1} . The density of polystyrene beads is 1050 kg.m^{-3} so that the latter are not subjected to sedimentation in the suspending liquid. Finally, precursor foam and granular suspension are mixed in a continuous process thanks to a mixing device based on flow-focusing method[51], [58]. By tuning the flow rates of both the foam and the suspension during the mixing step, the gas volume fraction ϕ_0 and the particle volume fraction ϕ_{p0} can be tuned. Note also that the bubble size is conserved during the mixing step, i.e. $D_b = 450\mu\text{m}$. Resulting particle-loaded foams are continuously poured into the measurement cell (cup geometry: height = 7 cm and diameter = 37mm). After this filling step, a six-bladed vane tool (height = 6 cm and diameter = 25mm) is inserted into the foam cell and the evolution of the sample is followed by measuring the shear elastic modulus through oscillatory rheometry (stress-controlled rheometer

Malvern kinexus ultra+) with a strain of 10^{-3} at 1Hz (see Figure 62.a). After a transient regime, the elastic modulus of all the samples was found to reach a constant value. This behavior is attributed to gravity drainage, during which both liquid and particles can flow down through the bubble assembly. It has been shown in a previous work[51] that this flow, as well as the final equilibrium state, i.e. the final gas fraction ϕ and the final particle volume fraction ϕ_p , are governed by the initial gas fraction ϕ_0 , the particle-to-bubble size ratio d_p/D_b and the initial particle volume fraction within the interstitial suspension $\varphi_{p0} = \phi_{p0}/(1 - \phi_0)$. Therefore, for each particle size, a significant number of samples with different parameters ϕ_0 and φ_{p0} have been prepared in order to obtain drained samples with different parameters ϕ and ϕ_p . Those two parameters are measured thanks to a second cell (height = 7 cm and diameter = 26mm) also filled during the generation step. The bottom of this cell is a piston allowing for the particle-loaded foam to be partially pushed out after drainage. This setup allows sampling the foam along its height and the particle fraction profile is measured as follows: each sampled volume is first weighted and then rinsed several times with ethanol in order to break the foam and to remove glycerol (centrifugation is performed for separating the particles from the liquid). Finally, the collected particle/ethanol mixture is let for drying (twelve hours at 60°C) and the resulting dried particles are weighted. Examples of vertical profiles are presented in Figure 62b, showing that the filling/drainage procedure produces samples with very good homogeneity for high particle loadings, i.e. $\langle \phi_p \rangle \geq 0.02$, and reasonably homogeneous for the low particles loadings, where $0.7 \leq \Delta\phi_p/\langle \phi_p \rangle \leq 1.3$ for $\langle \phi_p \rangle \leq 0.01$. Such a behavior can be explained by the effect of initial particle concentration on drainage [19]. For high concentration, particles are trapped by collective jamming, i.e. channel size is larger than particle size. This situation promotes uniform concentration profile. For low concentration, collective jamming is rather ineffective and particle trapping is mainly due to individual captures, i.e. channel size is equal to particle size. For such cases, the quantity of trapped particles is strongly related to channel size at equilibrium, which is known to increase near the bottom: capture is less effective in those areas.

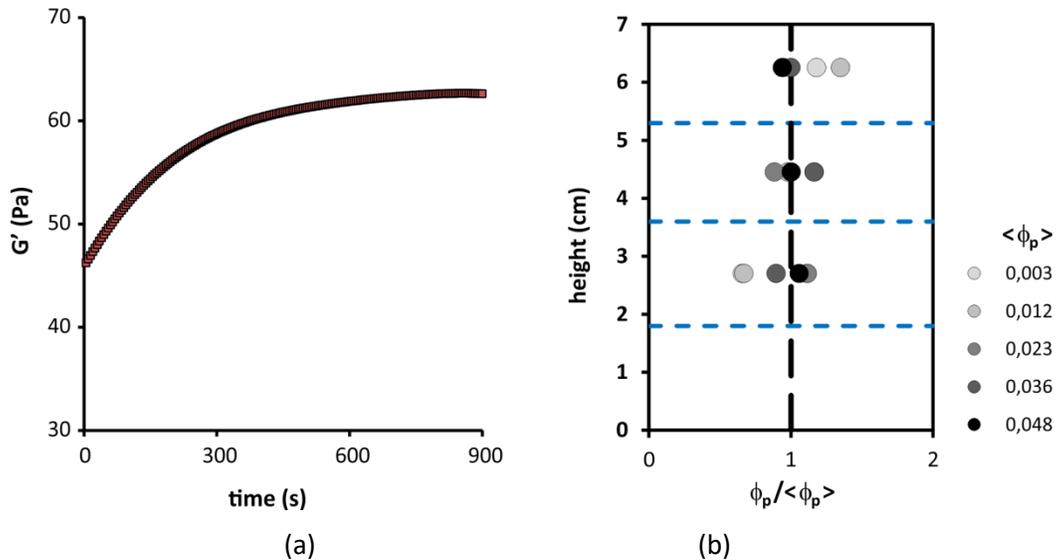


Figure 62: (a) Typical time evolution of the shear elastic modulus ($\varepsilon = 10^{-3}$; 1Hz) for a particle-loaded foam, straight after the filling of the cell. This evolution is due to drainage process and the value of modulus reported in the following is the value measured at long times. (b) Example vertical profile for the particle ($20 \mu\text{m}$) volume fraction ϕ_p measured in drained particle-loaded foams, for several average values $\langle \phi_p \rangle$.

After the drainage step, the rheology measurement procedure starts: elastic and loss moduli are measured as a function of increased shear strain amplitude at frequency equal to 1Hz. Note that (i) to avoid slippage on the cell wall as shear stress is applied, the cell surface has been striated to jam the bubbles; (ii) the minimal gap in the vane-cup geometry represents 12 bubble diameters; (iii) the presence of perfluorohexane inside the bubbles strongly reduces the foam ripening rate which allows aging effects to be ignored over the time scale of measurements[84].

In addition to rheometry performed on particle-loaded foams, the rheology of the dry granular medium is also studied. In this case, polystyrene beads (diameter 500 μm) are poured into a cup geometry (diameter: 50 mm and bed depth: 8 mm). Then, a constant normal stress P_C is exerted on the grains thanks to the controlled normal (vertical) force of the rheometer and using a plate-in-cup geometry (see Fiscina et al.[106] for more details). Since the grains cannot escape from the cell, the packing fraction can be measured from the gap variation: it varies from 0.625 to 0.628 for the applied confinement pressures. To avoid wall slip, both the moving upper boundary and the static lower boundary are serrated with 0.5mm ridges, which corresponds to the size of the grains. Then strain amplitude is increased while frequency is held constant (1Hz). Note that the maximum pressure exerted by the weight of grains in the layer is about 80 Pa, therefore the chosen values for the confinement pressure are such that $P_C \gg 80$ Pa.

3. Results

Results obtained for the elastic modulus G' of foams loaded with 20 μm particles are presented as a function of strain amplitude ε on Figure 63a for several values of particle volume fraction ϕ_p . $G'(\varepsilon \rightarrow 0)$ increases strongly as ϕ_p increases within the range 0-6%. Note that those values are by far larger than the one for particle-free foam, so that this strong increase is not expected to result from direct capillary effects. The critical deformation ε_c marking the end of the linear regime decreases strongly as ϕ_p increases (see Figure 63b) so that G' decreases significantly at intermediate and higher deformations. Again, this behavior is different from the behavior of the particle-free foam, for which decrease in the G' values is observed only for $\varepsilon > 10^{-1}$. In fact, $G'(\varepsilon)$ curves clearly show a first decrease for $10^{-3} < \varepsilon < 3 \cdot 10^{-1}$, which can be attributed to the presence of the particles, and a second decrease for $\varepsilon > 3 \cdot 10^{-1}$, which corresponds to the behavior classically observed for aqueous foams. Results for the loss modulus are presented in Figure 63c. Similarly to G' , (1) G'' increases strongly at small strains, accounting for effects of particle loading, and (2) the behavior of aqueous foam disappears progressively as ϕ_p increases, except for $\varepsilon > 3 \cdot 10^{-1}$. Note also that the slope $dG''/d\varepsilon$ observed at small strains becomes negative for $\phi_p > 0.03$.

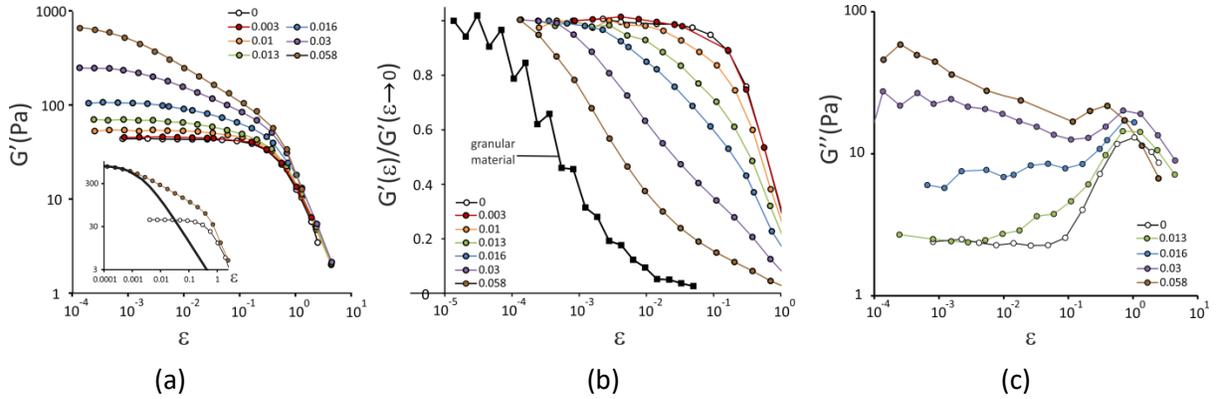


Figure 63: Oscillatory rheology (1 Hz) of liquid foams laden with $20\mu\text{m}$ particles for several particle volume fractions. a) Shear elastic modulus $G'(\epsilon)$ as a function of strain amplitude; inset: illustration of the two-step yielding of particle-loaded foams. The continuous line represents the behavior of the bulk $G_0(1 - \phi)^2 G'(\epsilon)/G'(\epsilon \approx 0)$, where the curve $G'(\epsilon)/G'(\epsilon \approx 0)$ for the bulk granular material is presented in Figure 63b (black squares), and $G_0(1 - \phi)^2 \approx 800$ Pa represents the contribution of the granular skeleton at small strain amplitudes. b) Reduced elastic modulus $G'(\epsilon)/G'(\epsilon \rightarrow 0)$ as a function of strain amplitude – the black squares correspond to data obtained for the bulk granular material and presented in Figure 66a. Note that localization effects have been accounted for (see the main text for details). c) Shear viscous modulus $G''(\epsilon)$ as a function of strain amplitude. granular skeleton, estimated by the function

Results for $G' \equiv G'(\epsilon \rightarrow 0)$ are plotted in Figure 64 as a function of ϕ_p for the four investigated particle sizes. Note that modulus values are divided by the modulus of the corresponding particle-free foam, i.e. $G'(\phi, 0) \approx b(\gamma/D_b)\phi(\phi - \phi_c)$ where $b \approx 1.8$ and $\phi_c \approx 0.64$ is the volume fraction corresponding to the random close packing of spheres[97]. Data obtained for $d_p \leq 20 \mu\text{m}$ collapse on a single curve showing the strong increase of the elastic modulus with ϕ_p . The reduced modulus is increased by a factor 25 as ϕ_p increases up to 6%. In contrast to previous work[59] there is no size-dependence effect within the investigated range of particle sizes. For $d_p = 30 \mu\text{m}$, the measured values for the elastic modulus are slightly smaller than for $d_p \leq 20 \mu\text{m}$.

Images of the foam microstructure are presented in Figure 65, revealing the organization of particles within the bubble assembly. For small ϕ_p values the particles form aggregates that are mainly localized at nodes of the interstitial foam network. Increasing ϕ_p makes those aggregates to grow by invading the so-called Plateau borders connecting the nodes (4a), until the network be completely filled in the form of particle strings. From that ϕ_p value, the interstitial network form a skeleton made of particles, and the skeleton elements keep on enlarging as ϕ_p increases (4b).

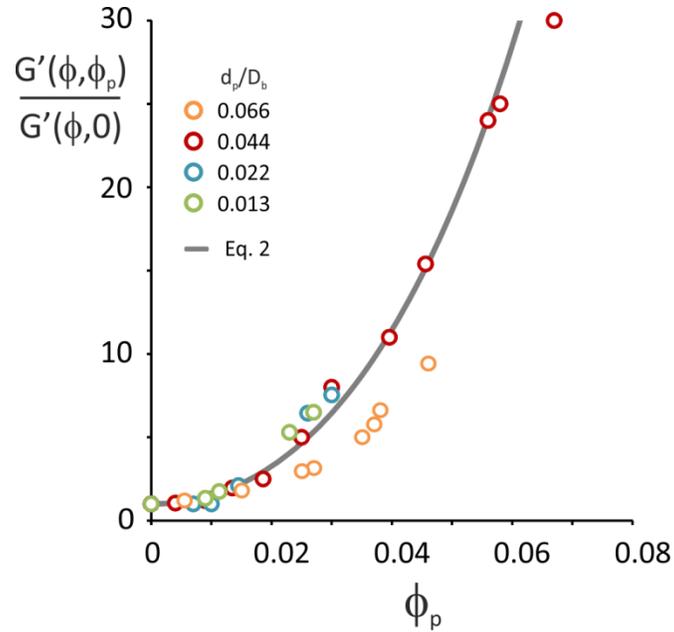


Figure 64 : Reduced elastic modulus $G'(\phi, \phi_p)/G'(\phi, 0)$ as a function of the particle volume fraction for several particle-to-bubble size ratios. The grey line corresponds to the modeling presented in eq. 83.

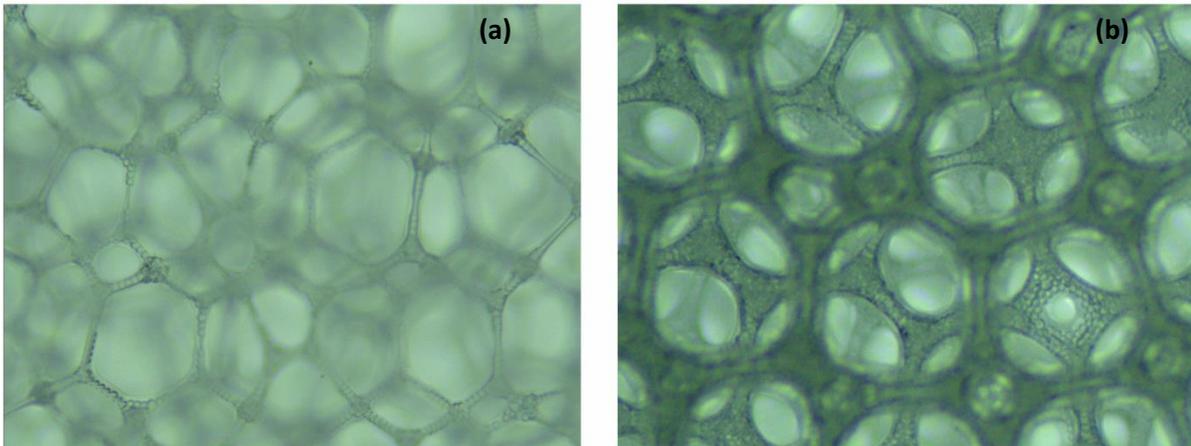


Figure 65 : 20 μm particle loaded foam. The filling of the foam network by the polystyrene beads is observed for two ϕ_p values: (a) 0.01 and (b) 0.04. Note the enlargement of the particle skeleton as ϕ_p increases.

We now turn to the results for the bulk granular material. Figure 66a shows the storage modulus as a function of strain amplitude for several values of confinement pressure P_C . The global behavior $G'(\varepsilon)$ depends significantly on P_C : at small confinement pressure G' decreases starting from the smallest investigated strain values, which means that there is no linear regime for such strain values, whereas for larger confinement pressures a well-defined linear regime is observed and identifies the solid-like behavior of the material. Note that G' is larger than G'' (see inset in Figure 66). The yielding behavior of

such granular material can be ascribed completely to the frictional properties of the grains in contact under the applied normal stresses. It is important to notice that for such granular matter, moderate confinement pressures induce significant values for the shear elastic modulus, as highlighted in Figure 66, where the ratio G'/P_C is shown to range between 10^2 and $3 \cdot 10^3$ for investigated values of P_C .

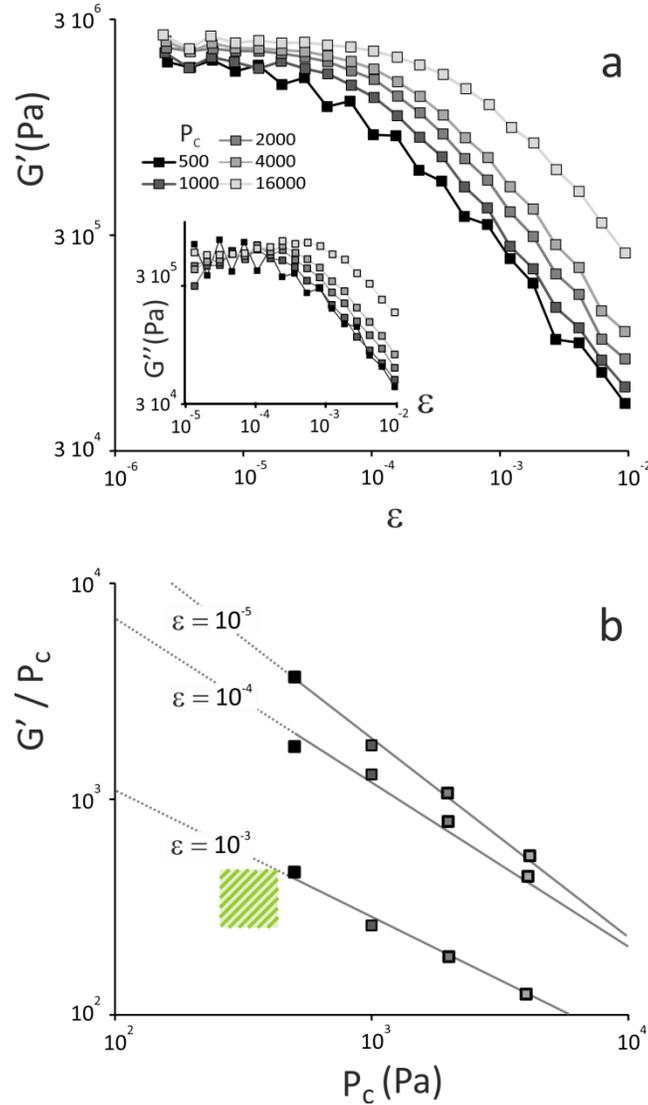


Figure 66 : (a) Shear elastic modulus of the bulk granular material as a function of strain amplitude for several confinement pressures P_C . Inset: Shear loss modulus of the bulk granular material as a function of strain amplitude for several confinement pressures P_C . (b) Ratio of the measured elastic modulus to the confinement pressure applied to the granular material as a function of the confinement pressure for several strain values. The shaded area represents the behavior of particle-loaded foams.

4. Discussion

As a starting point, we compare our results with those obtained by Cohen-Addad et al.[59]. Note that we didn't use the same sizes for both particles and bubbles, and we therefore refer to the particle-to-bubble size ratio in the following. The authors analyze their results in terms of rigidity percolation threshold: they assume that the presence of capillary bridges, whose typical range is denoted $2h$, allows for the transmission of force necessary for rigidity percolation. According to the authors, the particle-laden foam could be compared to a dispersion of effective rigid elements of enhanced diameter $d_p + 2h$ that occupy a volume fraction $\phi_p^{eff} = \phi_p(1 + 2h/d_p)^3$. Under these conditions, the threshold Φ_{pc} is reached when a percolating cluster of effective rigid elements is formed. In the limit of small particle volume fractions, the threshold Φ_{pc} can be determined by fitting the relation $G'(\phi_p)/G'(0) \approx 1/(1 - \phi_p/\Phi_{pc})$ on the data[59]. We follow this approach to determine this percolation threshold Φ_{pc} (see the inset in Figure 67) and we plot the corresponding values as a function of d_p/D_b in Figure 67. It appears that for the small d_p/D_b values studied here, i.e. for $d_p/D_b < 0.1$, Φ_{pc} does not depend on particle size and is equal to $\Phi_{pc} \approx 0.03$, which corresponds to an increase by 40% of the particle strengthening with respect to previous work[59]. Note however that the 30 μm particles induce a slightly higher Φ_{pc} value, which means that the optimal strengthening is in fact limited to a size ratio d_p/D_b smaller than 0.06. This suggests that previous work did not provide such an optimal strengthening because the investigated particle-to-bubble size ratio was too large, i.e. $d_p/D_b > 0.3$. Figure 67 also shows that the rigidity percolation model fails to describe our data in the range $d_p/D_b < 0.1$, which means that an alternative modeling should be proposed.

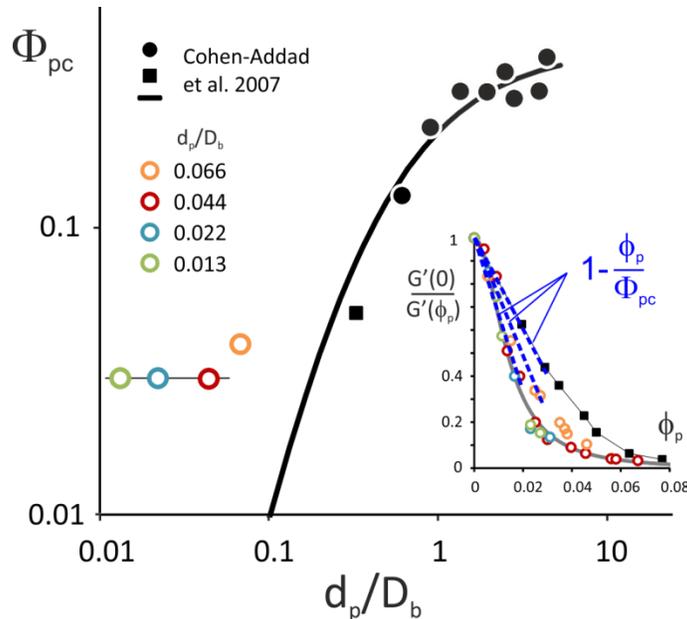


Figure 67 : Rigidity percolation threshold Φ_{pc} as introduced by [59]. Black symbols represent the data from [59] and the empty symbols represent our results. Inset: The relation $G'(\phi_p)/G'(0) \approx 1/(1 - \phi_p/\Phi_{pc})$ is used to determine Φ_{pc} , as shown by the three dashed lines. The grey line represents eq. 83. Main figure: Φ_{pc} as a function of the particle-to-bubble size ratio. The thick black solid line represents the theoretical percolation threshold [59]: $\Phi_{pc} = \Phi_{pc}^{eff} (1 + 2h/d_p)^{-3}$, with $\Phi_{pc}^{eff} = 0.42$ and $h = 3.8 \mu\text{m}$.

Focusing on situations corresponding to high enough ϕ_p values for the skeleton to be formed, we expect that $G_s \gg G_b$ and coupling effects can be therefore ignored. For such situations, the global elastic behavior can be obtained by summing those two contributions:

$$G' \approx aG_0(1 - \phi)^2 + b(\gamma/D_b)\phi(\phi - \phi_c) \quad \text{eq. 82}$$

As the skeleton is made of packed particles, its volume fraction is given by $1 - \phi \approx \phi_p/\phi_c$. Therefore, the reduced elastic modulus is:

$$\frac{G'(\phi, \phi_p)}{G'(\phi, 0)} = 1 + \frac{aG_0}{b(\gamma/D_b)} f(\phi_p) \quad \text{eq. 83}$$

where $f(\phi_p) = [(\phi_c/\phi_p - 1)(\phi_c/\phi_p - 1 - \phi_c^2/\phi_p)]^{-1}$. G_0 is the only fitting parameter and it represents the shear elastic modulus of the bulk granular packing forming the skeleton. Using $G_0 = 150 \text{ kPa}$ in eq. 83, good agreement is obtained with our data over the full range of ϕ_p values (see Figure 64). Note however that eq. 83 is expected to apply as the granular skeleton is formed, i.e. $\phi_p > 0.03$. G_0 value is surprisingly high with regard to both involved bubble capillary pressure, $4\gamma/D_b \approx 300 \text{ Pa}$, and hydrostatic pressure, $\rho g \bar{H} \sim 400 \text{ Pa}$. In the following we discuss about the origin of apparent rigidity of the studied foams.

The key understanding element is presented Figure 66b: even a small confinement pressure induces high values for the elastic modulus of granular matter [108], [109]. Therefore, it is highly conceivable that in those foamy systems such a small confinement pressure is provided by bubbles interface pushing on packed particles. Indeed, because the liquid is free to drain within the packed particles, this confinement pressure P_c is set by hydrostatic pressure and it is therefore equal to $P_c \approx \rho g \bar{H} \sim 400 \text{ Pa}$. In assuming such a confinement pressure, the ratio $G_0/P_c \approx 400$, which falls slightly below values measured for the bulk granular material at $\varepsilon \approx 10^{-3}$ (see Figure 66b). Note that for high strain amplitudes the behavior of the particle-free foam is recovered, which indicates that bubble confinement effect is lost due to the yielding of the bubble assembly. In order to go deeper in the comparison with the bulk granular material, one has to account for localization effects. For a macroscopic deformation ε applied on the foam, elastic energy $G'\varepsilon^2$ can also be written in terms of the local deformation ε_ℓ that characterizes the granular skeleton: $G_0\varepsilon_\ell^2 \phi_p/\phi_c$. Using the Gibson and Ashby relation for G' , i.e. $G' \approx G_0(\phi_p/\phi_c)^2$, the local deformation is related to the macroscopic deformation

by $\varepsilon_\ell \approx \varepsilon(\phi_p/\phi_c)^{1/2}$, i.e. $\varepsilon_\ell \approx \varepsilon/4$ for the particle volume fractions corresponding to the granular skeleton. Although rather weak, localization effect is taken into account and curves corresponding to the granular material are plotted in Figure 63a(inset) and 2b. This clearly shows that as the particle volume fraction increases, the critical deformation of particle-loaded foams decreases and gets closer to the critical deformation of granular matter (Figure 63b). The granular solid-like behavior also manifests in the global evolution of the curve $G'(\varepsilon)$: the two-step yielding of particle-loaded foams can be analyzed as the yielding of the granular material occurring at small strains (see inset in Figure 63a) and the further yielding of the bubble assembly occurring at larger strain. Note also that the high values measured for the loss modulus at small strain amplitudes also account for the yielding of the granular skeleton.

5. Conclusion

We have studied the rheological behavior of particle-loaded liquid foams characterized by particle-to-bubble size ratios smaller than 0.1. With respect to previous work, our results highlight a critical size ratio below which a new elastic regime, characterized by unequaled modulus values as well as independence of size ratio, has been identified. This behavior, which has been clearly correlated to the formation of a thick granular skeleton of tightly packed particles, is not correctly described by the so-called rigidity percolation model [59]. We have shown that this increased elasticity originates from the strong synergistic effects that can be brought about in those particle-loaded foams: the particles are small enough for forming an interstitial granular skeleton and the bubbles interface imposes a small but crucial confinement pressure on the packed particles, therefore providing significant mechanical strength to the granular skeleton. In spite of the small volume fraction occupied by the granular skeleton, its effect on mechanics is however significant. We have shown that a simple model accounting for both the intrinsic elastic modulus of the bulk granular material and the volume fraction of the skeleton reproduces well the effect of particle loading.

The investigated system is characterized by a rather small confinement pressure exerted by the foam bubbles and one can expect that a stronger effect could be obtained by increasing this parameter. Figure 66 suggests that an increase by a factor 10 could be obtained for the elastic modulus of the bulk granular skeleton, i.e. $G_0 \approx 2$ MPa. In practice, such an increase could be performed by reducing the amount of liquid available in the foam. Such conditions could be explored in the future.

The approach we propose is expected to be valid as long as particles are large enough to be excluded from the foam films and to form the skeleton morphology described above. Note however that incorporating particles into the foam films would imply particles size within the colloidal scale, i.e. a few hundred nanometers. Moreover, colloidal interactions would modify the mechanical behavior of particle packings, providing intrinsic elastic properties, i.e. without need of bubble confinement pressure.

Acknowledgements

We thank D. Hautemayou and C. Mézière for technical support. We gratefully acknowledge financial support from Agence Nationale de la Recherche (Grant no. ANR-13-RMNP-0003-01) and French Space Agency (convention CNES/70980). We thank X. Chateau and G. Ovarlez for fruitful discussions.

III. Articles sur l'impact de la transition d'exclusion sur l'élasticité linéaire

ELASTICITY OF PARTICLE-LOADED LIQUID FOAMS

F. GORLIER¹, Y. KHIDAS² AND O. PITOIS^{1,*}

¹ UNIVERSITE PARIS EST, LABORATOIRE NAVIER, UMR 8205 CNRS – ÉCOLE DES PONTS PARISTECH – IFSTTAR

CITE DESCARTES, 2 ALLEE KEPLER, 77420 CHAMPS-SUR-MARNE, FRANCE.

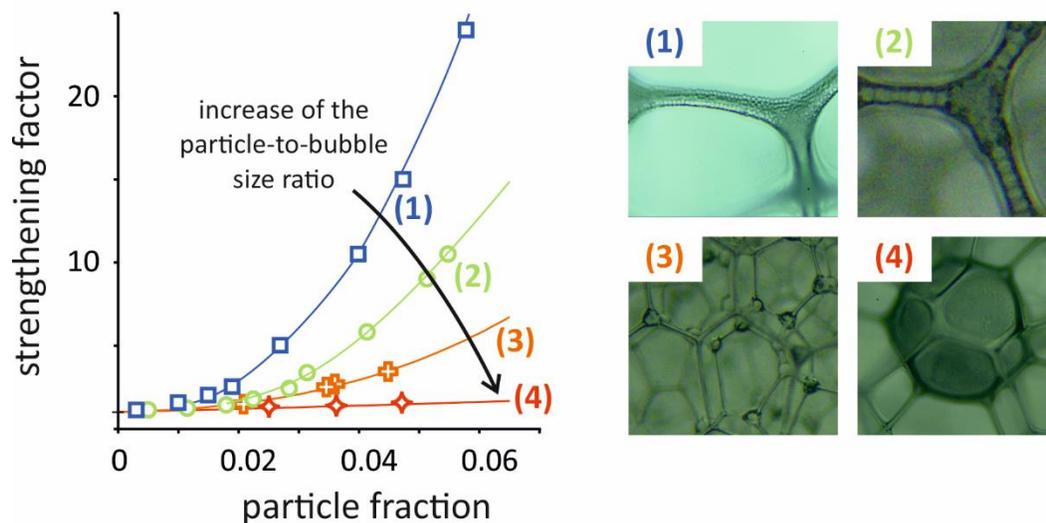
FRANCOIS.GORLIER@IFSTTAR.FR ; OLIVIER.PITOIS@IFSTTAR.FR

² Université Paris Est, Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS – École des Ponts ParisTech – IFSTTAR
5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.

yacine.khidas@u-pem.fr

* Corresponding author

Graphical abstract:



Abstract:

Mixing solid particles with liquid foam is a common process used in industry for manufacturing aerated materials. Desire for improvement of involved industrial processes and optimization of resulting foamed materials stimulates fundamental research on those complex mixtures of grains, bubbles and liquid. In this paper, we generate well-controlled particle-loaded liquid foams and we determine their elastic behavior as a function of particle size (6-3000 μm) and particle volume fraction (0-6%). We focus on both the elastic modulus exhibited by the material at small strain and the strain marking the end of the linear elastic regime. Results reveal the existence of a critical particle-to-bubble size ratio triggering a sharp transition between two well-defined regimes. For small size ratios, the behavior is governed by the mechanical properties of the solid grains, which have been proved to pack in the shape of a foam-embedded granular skeleton. In contrast, bubbles elasticity prevails in the second regime, where isolated large particles contribute only weakly to the rheological behavior of the foamed material. The modeling of elasticity for each regime allows for this transition to be normalized and compared with previously reported particle size-induced effects for foam drainage (Haffner et al. J. Colloid Interface Sci., 2015, 458, 200–208) and solid foam mechanics (Khidias et al., Compos. Sci. Technol., 2015, 119, 62–67). This highlights that rheology and the other properties of particle-loaded foams are subjected to the same size-induced morphological transition.

Nomenclature

γ liquid/gas surface tension

D_b bubble diameter

d_p particle diameter

ϕ_0 gas volume fraction in the precursor foam

ϕ gas volume fraction in the foam sample

ϕ_{eq} average volume fraction value of the drained particle-free foam sample

φ_{p0} particle volume fraction in the particle/liquid suspension

ϕ_{p0} initial particle volume fraction in foam sample (before drainage)

ϕ_p particle volume fraction in drained foam sample

$\phi_c \approx 0.64$ volume fraction of packed spherical particles or bubbles

ϕ_p^* particle volume fraction marking the onset of foam strengthening, defined by a factor 2.5 on the modulus value with respect the reference particle-free foam

ϕ_p^{**} characteristic particle volume fraction introduced in order to construct a single curve

$\epsilon_{crit}(\phi_p)/\epsilon_{crit}(0) = f(\phi_p/\phi_p^{**})$

$G' \equiv G'(\phi, \phi_p, d_p/D_b)$ elastic modulus of particle-loaded foam

$G'_0 \equiv G'(\phi, \phi_p = 0)$ elastic modulus of particle-free foam

G'_p elastic modulus of packed particles confined in the foam network (relevant for small particle-to-bubble size ratios)

$G'(\phi_p)$ elastic modulus of a matrix (with elastic modulus G'_{matrix}) loaded with hard solid particles

λ confinement parameter defined as the ratio of the particle size and the characteristic size of the foam network

ϵ_{crit} critical strain amplitude (oscillatory rheometry) marking the end of the linear regim

1. Introduction

Mixing solid particles with liquid foam is a common process used in industry for manufacturing aerated materials. Typical examples can be found in the production of materials for the building industry[91], of ceramic foams[92], of products for the food[3] and cosmetic industries. Desire for improvement of both involved industrial processes and resulting foamed materials stimulates fundamental research, as evidenced by the recent literature on the subject[45,51,52,54,57-59,98-104,111-115]. Note also that the mining industry extensively resorts to mixtures of foam and particles through the flotation process that is widely used to separate ores[94].

Previous studies were mainly focused on drainage and stability issues[45,51,52,54,57,58,98-100,103,104,111-113] because those two processes jeopardize fresh (not solidified) foamed materials. In contrast, only few studies have tackled rheological issues, for all types of foamed suspensions[54,71-73,103,104,111,116,117,137]. However, in the elaboration of optimized foamed materials, the rheological behavior of fresh complex foam is of primary interest also. For example, elasticity and yield stress properties allow the material to sustain external forces and to keep its initial shape under gravity[73,71,104]. In contrast, filling of molds requires appropriate workability of the fresh foamy material. Two recent findings have considerably increased our knowledge on rheology of such foamy systems. Cohen-Addad et al.[59] have shown that adding a tiny amount of non-colloidal particles in aqueous foams can enhance the elastic and loss shear moduli by more than 1 order of magnitude. A particle-size dependence was reported, i.e., the effect is all the more pronounced as the particle size is smaller. Gorlier et al.[115] have investigated the effect of small particles, i.e., particle-to-bubble size ratio (d_p/D_b) smaller than 0.1, and have highlighted a new elastic regime characterized by unequaled modulus values as well as independence on the size ratio. Gorlier et al. recognized that those two contradictory results are, however, not incompatible, insofar as the investigated ranges for d_p/D_b were different for those two studies. In the present study we investigate a range of d_p/D_b values covering both previously investigated ranges. As shown in the following, our results allow for a better understanding of those complex materials and suggest a simple physical picture for their elasticity

2. Materials and methods

Particle-loaded foams are prepared by mixing aqueous foam and granular suspension.

2.1 Precursor foam

The first step of the preparation is the production of precursor aqueous foam with well-controlled bubble size D_b and gas volume fraction. Foaming liquid and perfluorohexane-saturated nitrogen are pushed through a T-junction allowing to control the bubble size by adjusting the flow rate of each fluid; for the present study only one bubble size has been used: $D_b = 450\mu\text{m}$. Produced bubbles are collected

in a glass column and constant gas fraction over the foam column is set at 0.99 by imbibition from the top with foaming solution.

2.2. Granular suspensions

Secondarily, we prepare suspensions of polystyrene beads, with particle volume fraction chosen within the range 0.05-0.55 and a monodisperse particle size $d_p \in [6, 10, 20, 30, 40, 80, 140, 500] \mu\text{m}$. Note that foam and suspension share the same continuous phase, which is composed of distilled water 80% w/w and glycerol 20% w/w, and TTAB (trimethyl(tetradecyl)azanium bromide) at a concentration 5 g.L⁻¹. Shear viscosity and density of that solution have been measured to be equal to 1.7 mPa.s and 1050 kg.m⁻³, respectively. The surface tension of the solution has been measured to be equal to 38 mN.m⁻¹. The density of polystyrene beads is 1050 kg.m⁻³ so the latter are not subjected to sedimentation in the suspending liquid.

2.3. Foam/suspension Mixing

Finally, the precursor foam and the granular suspension are mixed in a continuous process thanks to a mixing device based on the flow-focusing method [51,58]. By tuning the flow rates of both the foam and the suspension during the mixing step, the gas volume fraction ϕ_0 and the particle volume fraction ϕ_{p0} can be tuned. Note also that bubble size is conserved during the mixing step, i.e., $D_b = 450\mu\text{m}$. Resulting particle-loaded foams are continuously poured into the measurement cell (cup geometry: height = 7 cm and diameter = 37mm).

2.4. Preparation of the samples

After this filling step, a six-bladed vane tool (height = 6 cm and diameter = 25mm) is inserted into the foam cell and the evolution of the sample is followed by measuring the shear elastic modulus through oscillatory rheometry (stress-controlled rheometer Malvern kinexus ultra+) with a strain of 10⁻³ at 1Hz. After a transient regime, all samples were found to reach a constant value for the shear modulus. This behavior is attributed to the gravity drainage of the sample, during which both liquid and particles can flow down through the bubble assembly. It has been shown in a previous work[51] that this flow, as well as the final equilibrium state, i.e. the final gas fraction ϕ and the final particle volume fraction ϕ_p , are governed by the initial gas fraction ϕ_0 , the particle-to-bubble size ratio d_p/D_b , and the initial particle volume fraction within the interstitial suspension $\varphi_{p0} = \phi_{p0}/(1 - \phi_0)$. Therefore, for each particle size, a significant number of samples with different parameters ϕ_0 and φ_{p0} have been prepared in order to obtain drained samples with different parameters ϕ and ϕ_p . Note that due to limitations of the generation method we were not able to produce the most concentrated systems for all the particle sizes. Parameters ϕ and ϕ_p are measured thanks to a second cell (height = 7 cm and diameter = 26mm) also filled during the generation step. The bottom of this cell is a piston allowing for the particle-loaded foam

to be partially pushed out after drainage. This setup allows sampling the foam along its height and the particle fraction profile is measured as follows: each sampled volume is first weighed and then rinsed several times with ethanol in order to break the foam and to remove glycerol (each time centrifugation is performed for separating the particles from the liquid). Finally, the collected particle/ethanol mixture is let for drying (twelve hours at 60°C) and the resulting dried particles are weighed. For all the particle sizes, vertical profiles for particle volume fraction showed very good homogeneity of the samples for high particle loadings, i.e. $\langle \phi_p \rangle \geq 0.02$ (see Gorlier et al.[115] for further details). For $\langle \phi_p \rangle \leq 0.01$, very good homogeneity was obtained for the large particle sizes, i.e. $d_p \geq 40 \mu\text{m}$, and samples with smaller particle sizes showed reasonable homogeneity, i.e. $0.7 \leq \Delta\phi_p / \langle \phi_p \rangle \leq 1.3$. Such a behavior can be explained by the effect of initial particle concentration on drainage[51]. For high concentration, particles are trapped by collective jamming, i.e., channel size is larger than particle size. This situation promotes uniform concentration profile. For low concentration, collective jamming is rather ineffective and particle trapping is mainly due to individual captures, i.e., channel size is equal to particle size. For such cases, the quantity of trapped particles is strongly related to channel size at equilibrium, which is known to increase near the bottom: capture is less effective in those areas.

2.5. Case of large particles

In order to investigate systems characterized by larger particle-to-bubble size ratio, we turn to another approach for making foams loaded with glass particles of diameter $d_p = 3200 \mu\text{m}$. Note that this size represents almost 10 bubbles. Precursor foam is continuously poured into the rheometry cell and the dry particles are spread by hand during the filling process, ensuring homogeneity as far as possible. Note that (i) the significant yield stress of the precursor foam ($\approx 15 \text{ Pa}$) prevented particle settling; (ii) the elastic modulus of the precursor foam will be used as the reference elastic modulus for nondimensionalization purpose. We focused on systems with particle volume fractions equal to 0.025 and 0.05.

2.6. Rheometry

After the drainage step, the rheology measurement procedure starts: elastic and loss moduli are measured as a function of shear strain amplitude ϵ at a fixed frequency of 1Hz, from $\epsilon = 10^{-4}$ to $\epsilon = 10$. The critical strain amplitude ϵ_{crit} marking the end of the linear regime is determined using the following criterium: $G'(\epsilon_{crit}) = 0.98G'(\epsilon \rightarrow 0)$. For several strongly loaded systems, reaching the linear regime required to decrease more the strain amplitude, which induced significant noise on G' and inaccuracy on ϵ_{crit} . Note that (i) to avoid slippage on the cell wall as the shear stress is applied, the cell surface has been striated to jam the bubbles; (ii) the minimal gap in the vane-cup geometry represents 12 bubble diameters; (iii) the presence of perfluorohexane inside bubbles strongly reduces the foam ripening rate[84] which allows aging effects to be ignored over the time scale of measurements.

3. Results

Results showing the effect of particle size on foam rheology are presented in figure 68. For given particle volume fraction, both elastic and loss moduli increase as particle size decreases, and for the largest investigated particle sizes, the moduli are very close to those obtained for particle-free foams. The effect of particle loading is all the more significant as the strain amplitude is smaller. Note also that the critical strain amplitude ϵ_{crit} marking the end of the linear elastic regime decreases as particle size decreases. For significant particle loadings and small particles, for example $\phi_p = 0.045$ and $d_p \leq 40 \mu\text{m}$, the linear regime is reached for $\epsilon_{crit} < 10^{-3}$. In contrast for the largest particle sizes $\epsilon_{crit} \sim 10^{-1}$, as for particle-free foams.

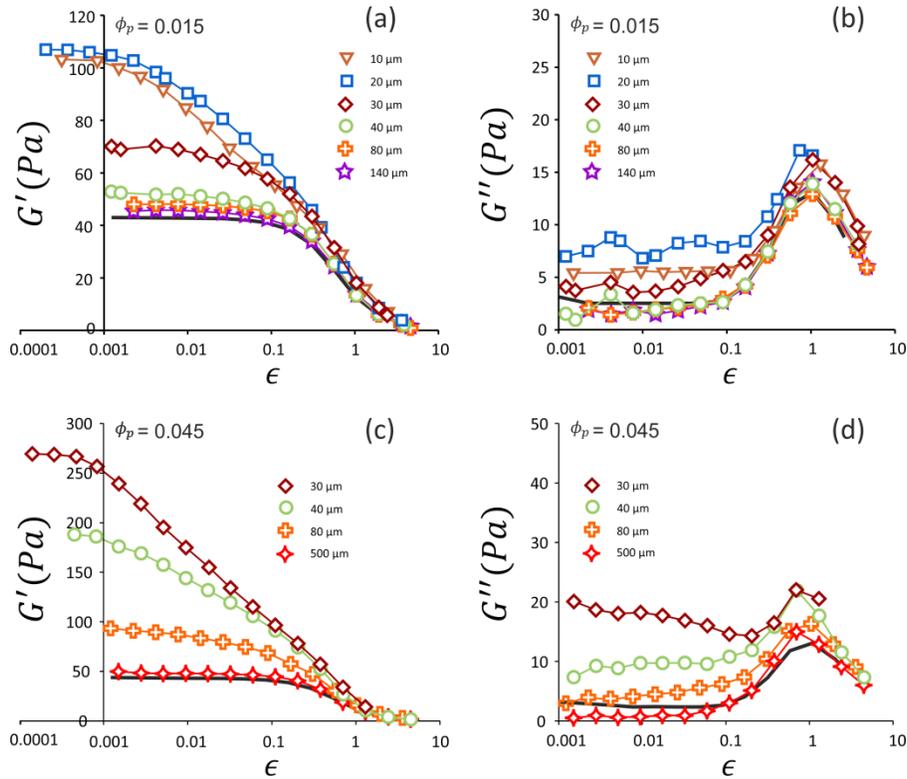


Figure 68: (a,c) Shear elastic modulus G' and (b,d) shear loss modulus G'' as a function of strain amplitude (imposed at a frequency equal to 1 Hz) for aqueous foams loaded with particles of different diameters. Two particle volume fractions are presented: $\phi_p = 0.015$ (a,b) and 0.045 (c,d). Solid lines represent the particle-free foam.

Results obtained for $G' \equiv G'(\epsilon \rightarrow 0)$ are plotted in figure 69a as a function of ϕ_p for all the investigated particle sizes. Note that modulus values are divided by the modulus of the corresponding particle-free foam, i.e. the aqueous foam with same bubble size and gas volume fraction, as estimated by the following relationship[6]: $G'_0 \equiv G'(\phi, 0) \approx b(\gamma/D_b)\phi(\phi - \phi_c)$. As we measured $G' = 44 \text{ Pa}$ for the drained particle-free foam, which is characterized by $\phi = \phi_{eq} \approx 0.97$, chosen parameters are $b \approx 1.8$ and $\phi_c \approx 0.64$, the volume fraction corresponding to the random close packing of spheres. For particle

volume fractions $\phi_p \gtrsim 0.02$, elastic moduli show a strong evolution from the low values, measured for the largest particle sizes, towards the high values measured for the small particle sizes. For $\phi_p \approx 0.05$, more than one order of magnitude is measured between the smallest and the largest modulus values. The size-induced evolution is presented in figure 69b, revealing a transition-like behavior for all particle volume fractions: (i) the modulus does not evolve significantly for small particle-to-bubble size ratios, i.e., for $d_p/D_b \lesssim 0.03$, (ii) it decreases strongly for $0.03 \leq d_p/D_b \lesssim 0.2$, (iii) it remains close to unity for $d_p/D_b \gtrsim 0.2$.

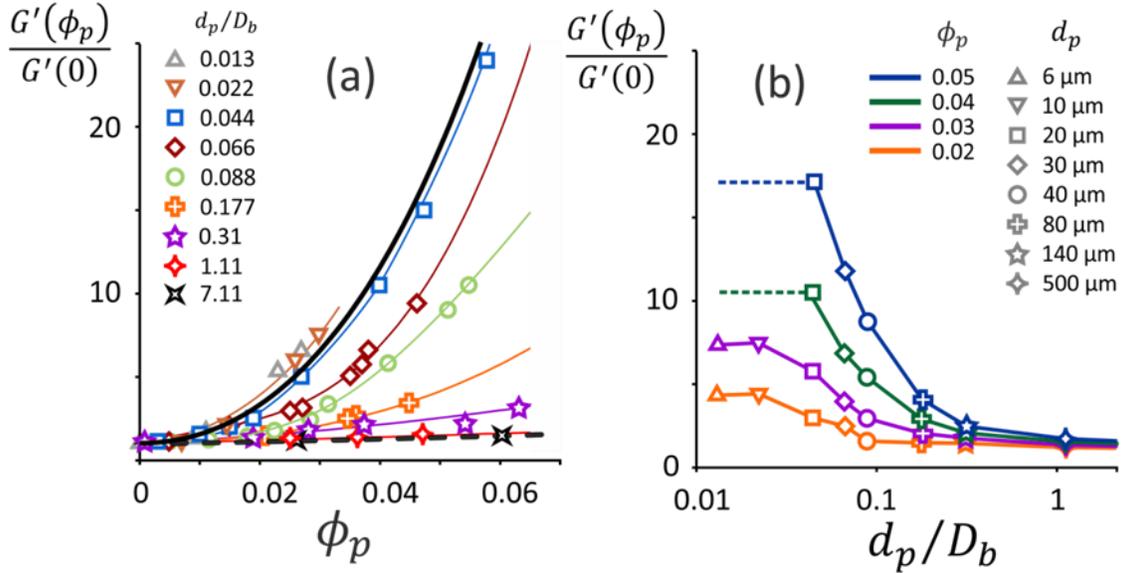


Figure 69: (a) Reduced elastic modulus $G'(\phi, \phi_p)/G'(\phi, 0)$ measured as a function of the particle volume fraction for several particle-to-bubble size ratios. Continuous and dashed black lines correspond to *Erreur ! Source du renvoi introuvable.* and *Erreur ! Source du renvoi introuvable.* respectively. (b) Reduced elastic modulus $G'(\phi, \phi_p)/G'(\phi, 0)$ as a function of particle-to-bubble size ratio for several particle volume fractions ϕ_p and several particle sizes d_p . Note that several points have been obtained from interpolation and extrapolation of experimental data presented in 2a.

Critical strain amplitudes ϵ_{crit} are reported in figure 70a as a function of particle volume fraction. At small particle volume fractions the critical strain of loaded foams is equal to the critical strain of particle-free foams, i.e., $\epsilon_{crit}(\phi_p) \approx \epsilon_{crit}(0)$. However, as ϕ_p increases, $\epsilon_{crit}(\phi_p)$ decreases over two orders of magnitude. Note that the ϕ_p value for which $\epsilon_{crit}(\phi_p)$ starts to decrease is itself smaller as d_p is smaller.

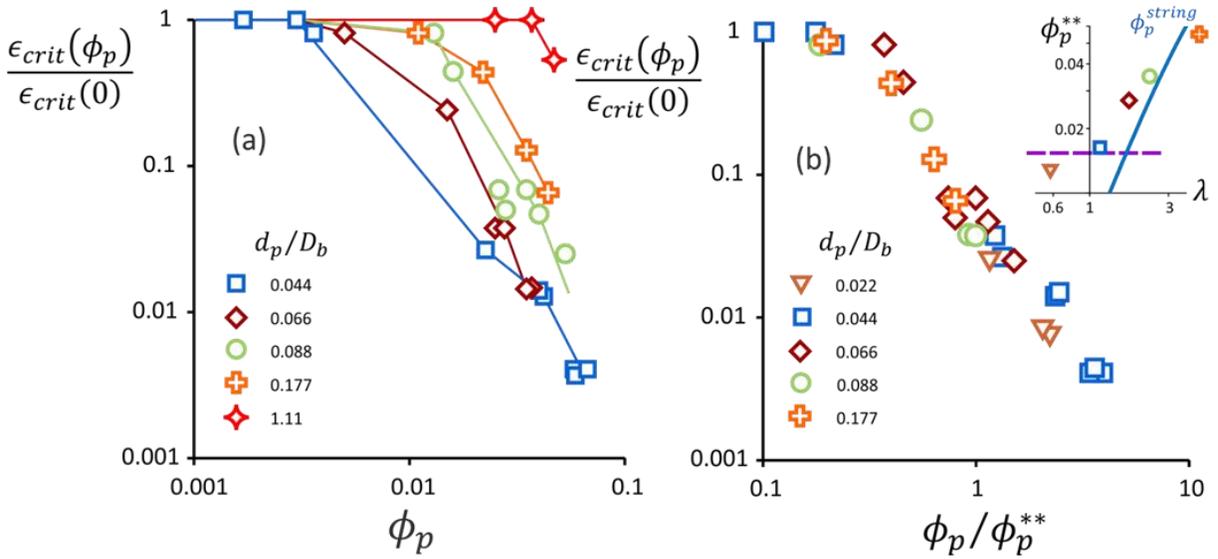


Figure 70: (a) Reduced critical strain amplitude $\epsilon_{crit}(\phi_p)/\epsilon_{crit}(0)$ as a function of the particle volume fraction for several particle-to-bubble size ratios. (b) Reduced critical strain amplitude $\epsilon_{crit}(\phi_p)/\epsilon_{crit}(0)$ as a function of reduced particle volume fractions ϕ_p/ϕ_p^{**} (see details about ϕ_p^{**} in the main text) for several particle-to-bubble size ratios. Inset: characteristic particle volume fraction ϕ_p^{**} as a function of the confinement parameter λ . The continuous line corresponds to **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Images of the foam microstructure are presented in figure 71, revealing the organization of particles for similar particle loadings. For small particle-to-bubble size ratios, the particles aggregate in the interstitial foam network (Fig. 71a,b). Note that particles can form packings (Fig. 71a) or strings (Fig. 71b). For those size ratios, particles form a granular skeleton. For larger size ratios, particles are located in the nodes of the network without forming a percolating structure (Fig. 71c). Finally, the microstructure for the largest investigated size ratio is made of isolated large particles embedded in aqueous foam (Fig. 71d).

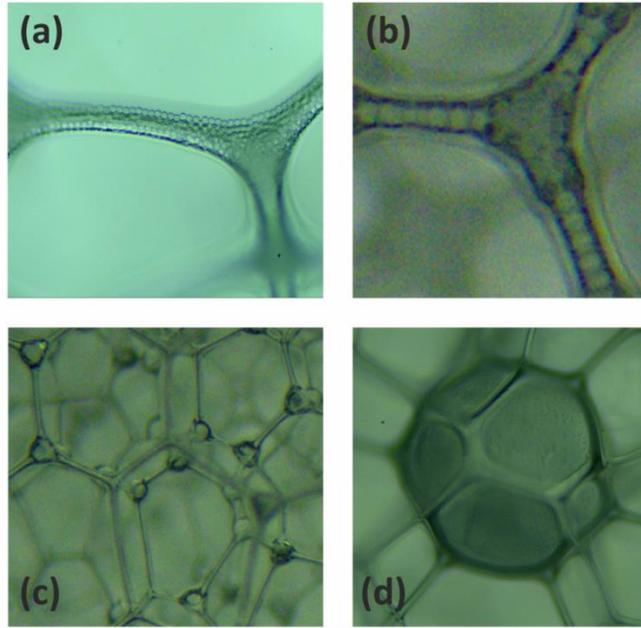


Figure 71 : Images of particle-loaded foams showing the evolution of the microstructure as particle size increases (bubble size is equal to $450 \mu\text{m}$; length scale is given by the particle size indicated in the following). (a) packings of particles (size: $10 \mu\text{m}$, $\phi_p \approx 1.5\%$), (b) strings of particles (size: $40 \mu\text{m}$, $\phi_p \approx 2.5\%$), (c) isolated particles in foam nodes (size: $80 \mu\text{m}$, $\phi_p \approx 1\%$), (d) isolated large particles embedded in foam (size: $500 \mu\text{m}$, $\phi_p \approx 3\%$)

4. Discussion

Our results confirm that particle size has strong influence on the rheology of particle-loaded foams. The shear elastic modulus measured at small strain amplitude shows a transition-like behavior as a function of particle size.

4.1. Case of small size ratios

In a previous paper[115], it has been shown that modulus values obtained for small particle-to-bubble size ratios can be described by a simple model accounting for the intrinsic elasticity of the interstitial skeleton made of packed particles. The contribution of the skeleton is assumed to be given by $G_s \approx aG_p(1 - \phi)^2$, where G_p is the bulk shear modulus of the matrix forming the skeleton and a is a numerical coefficient[107]. This contribution superimposes to that of the bubble assembly $G'_0 \approx b(\gamma/D_b)\phi(\phi - \phi_c)$, and the global elastic behavior is obtained by summing those two contributions: $G' \approx aG_p(1 - \phi)^2 + b(\gamma/D_b)\phi(\phi - \phi_c)$. As the skeleton is made of packed particles, the volume fraction occupied by the skeleton is $1 - \phi \approx \phi_p/\phi_c$, and the reduced elastic modulus can be written:

$$g_1 \equiv \frac{G'(\phi, \phi_p, d_p/D_b \ll 1)}{G'_0} = 1 + \left(\frac{a}{b}\right) \frac{G_0}{\gamma/D_b} h(\phi_p) \quad (\text{eq. 84})$$

where $h(\phi_p) = [(\phi_c/\phi_p - 1)(\phi_c/\phi_p - 1 - \phi_c^2/\phi_p)]^{-1}$. According to literature[6,107], we set $a/b = 0.36$. Therefore, G_p is the only fitting parameter and it represents the shear elastic modulus of the bulk granular packing forming the skeleton. As shown in figure 69a, good agreement is obtained with our data over the full range of ϕ_p values as $G_p = 150$ kPa is used in eq. 84. This value has been found to be compatible with the elastic modulus measured for bulk granular material under confinement pressures corresponding to pressures exerted by the bubbles on the granular skeleton[115] in foam.

4.2. Case of large size ratios

In contrast, for systems characterized by the largest investigated size ratio, i.e. $d_p/D_b \gtrsim 1$, particles do not form such a granular structure. Instead, isolated large particles are embedded in aqueous foam, which is known as yield stress fluid[118,119]. It is therefore natural to describe such particle-loaded material with the modeling proposed for suspensions of non-colloidal particles in yield stress fluids[120]. The strengthening effect due to solid particles embedded in matrix of elastic modulus G'_{matrix} has been shown to be given by: $G'(\phi_p)/G'_{matrix} = (1 - \phi_p/\phi_c)^{-2.5\phi_c}$. Applying this result to our system requires to express the bulk elastic modulus G'_{matrix} of the embedding foam. Within our experimental configuration, the average volume fraction value of the drained particle-free foam, that fills spaces between large particle inclusions, is ϕ_{eq} . This value differs from the value ϕ measured for the particle-loaded foam, i.e., $\phi = \phi_{eq}(1 - \phi_p)$, so the modulus of the reference aqueous foam $G'_0 = b(\gamma/D_b)\phi(\phi - \phi_c)$ differs from the modulus of the embedding foam $G'_{matrix} = b(\gamma/D_b)\phi_{eq}(\phi_{eq} - \phi_c)$. Therefore, we introduce the factor $k(\phi_p) = G'_{matrix}/G'_0$, which can be written $k(\phi_p) = (\phi_{eq} - \phi_c)/[(1 - \phi_p)(\phi_{eq}(1 - \phi_p) - \phi_c)]$. Within our experimental configuration, $k(\phi_p)$ varies from 1 to 1.23 as ϕ_p increases from 0 to 0.05. Note that other experimental configurations are expected to induce other behaviors for $k(\phi_p)$: in Cohen-Addad et al.[59] for example, particle-loaded foams were obtained by mixing the reference foam with dry particles and the system was not expected to drain, i.e., in such a case, the embedding foam is always the reference foam and $k(\phi_p) = 1$.

The reduced shear elastic modulus is obtained by writing[63] $G'(\phi, \phi_p, d_p/D_b \gg 1)/G'_0 = G'(\phi_p)/G'_{matrix} \times G'_{matrix}/G'_0$, which can be expressed as:

$$g_0 \equiv \frac{G'(\phi, \phi_p, d_p/D_b \gg 1)}{G'_0} = k(\phi_p) \times \left(1 - \frac{\phi_p}{\phi_c}\right)^{-2.5\phi_c} \quad (\text{eq. 85})$$

The particle-to-bubble size ratio does not appear in eq. 2 because foam is assumed to behave as a continuous material. Eq. 85 is plotted in Fig. 2a, using $k(\phi_p) =$

$(\phi_{eq} - \phi_c)/[(1 - \phi_p)(\phi_{eq}(1 - \phi_p) - \phi_c)]$, and it is shown to compare well with data obtained for $d_p/D_b \gtrsim 1$.

4.3. Case of intermediate size ratios

4.3.1. Transition behavior of the elastic modulus

The elastic modulus of particle-loaded foams appears to evolve from the upper bound given by eq. 84 and valid for $d_p/D_b \ll 1$, towards the lower bound given by eq. 85 and valid for $d_p/D_b \gg 1$. In order to highlight the transition behavior over the whole range of particle volume fractions, we introduce the normalized elastic modulus:

$$\tilde{G}' = \frac{\frac{G'(\phi, \phi_p, d_p/D_b) - g_0}{g_0}}{g_1 - g_0} \quad (\text{eq. 86})$$

In eq. 86, \tilde{G}' measures the magnitude of $G'(\phi, \phi_p, d_p/D_b)$ with respect to both upper and lower bounds defined by eqs 84 and 85, for which $\tilde{G}' = 1$ and $\tilde{G}' = 0$ respectively. \tilde{G}' is plotted in figure 72a as a function of d_p/D_b , for several ϕ_p values and using $G_p = 150$ kPa[115] It is shown that for all ϕ_p values \tilde{G}' decreases from 1 over two orders of magnitude as d_p/D_b increases from 0.01 to 1. Note that the decrease is not observed from the smallest d_p/D_b values, for which $\tilde{G}' \approx 1$. In the inset of figure 72a, \tilde{G}' is plotted as a function of the so-called *confinement parameter*, λ . This parameter, introduced by Louvet et al.[56] in order to describe the capture of particles within interstitial foam networks, compares the size of particles to the size of constrictions formed between contacting bubbles in foam: $\lambda = C(\phi) d_p/D_b$, with $C(\phi) = (1 + 0.57(1 - \phi)^{0.27}) / (0.27\sqrt{(1 - \phi)} + 3.17(1 - \phi)^{2.75})$. We choose to use $\phi = \phi_{eq} \approx 0.97$, the average value of the gas volume fraction in the drained particle-free foam. As shown in Fig. 72a, the transition between the regime $\tilde{G}' \approx 1$ and the regime of decrease occurs at $\lambda \approx 1$. Note that as λ increases from $\lambda \approx 1$, the deformation of interfaces delimiting the foam network intensifies and simultaneously particles increase their contact surface area with the liquid/gas interface[112], which can be viewed as the progressive exclusion of the particles from the bulk foam network. For foam drainage and as well as for mechanics of solid foams, this size-induced morphological evolution, also named *particle exclusion transition*, has been found to induce a significant evolution of the foam properties[51,63]. Therefore, figure 72a shows that rheology of particle-loaded foams also is governed by this morphological transition.

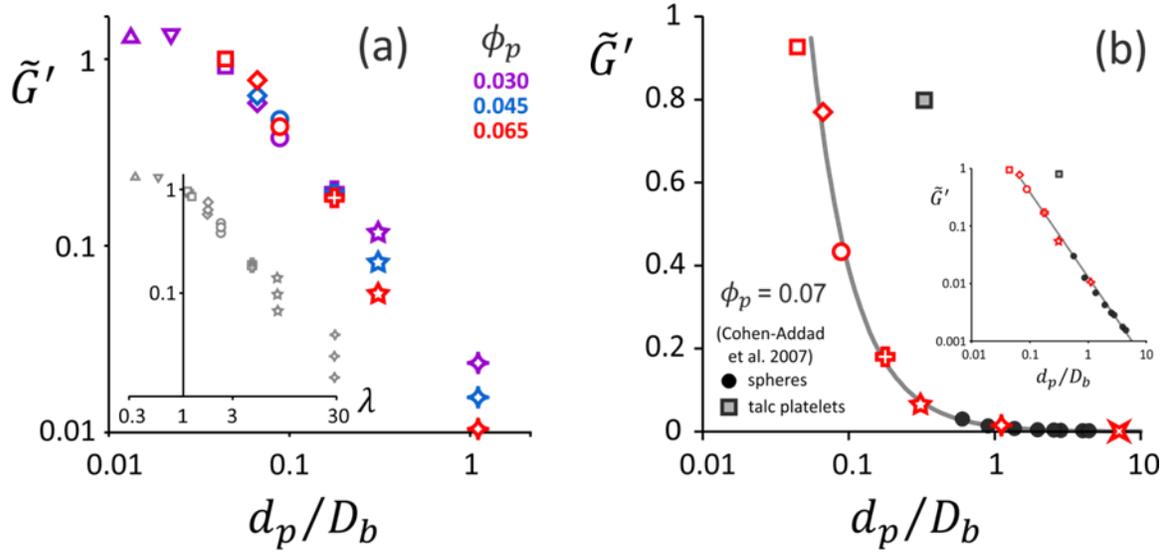


Figure 72: (a) Normalized elastic modulus \tilde{G}' defined by **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** as a function of particle-to-bubble size ratio for several particle volume fractions. Inset: Normalized elastic modulus \tilde{G}' as a function of the confinement parameter λ . (b) Normalized elastic modulus \tilde{G}' defined by **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** as a function of particle-to-bubble size ratio for a particle volume fraction $\phi_p \approx 0.07$. Empty symbols represent data of Figure 72a ($\phi_p = 0.065$) and filled symbols represent data from reference [59] and adapted according to **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (see main text for details). Note that filled circles represent spherical particles whereas the filled square represents plate-like talc particles. Grey line is a power law: $\tilde{G}' = 0.013(d_p/D_b)^{-1.48}$. Inset: Normalized elastic modulus \tilde{G}' as a function of particle-to-bubble size ratio.

4.3.2. Consistency with previous work

Now, we show how results from Cohen-Addad et al.[59] can be interpreted within the framework of the *particle exclusion transition* by plotting \tilde{G}' as a function of d_p/D_b or λ . The starting point is to determine the optimal elastic modulus which characterizes the system for $\lambda \lesssim 1$, even though this modulus has not been measured by Cohen-Addad et al.[59]. This can be done by choosing a ϕ_p value and adjusting G_p in eq. 86 in order to get a consistent plot with our data. The resulting plot is presented in figure 72b. We would like to stress three issues: (i) despite differences in bubble and particle sizes, previous results are found to complement our data and to exhibit the same behavior in terms of power law, i.e. $\tilde{G}' \sim (d_p/D_b)^{-1.5}$; (ii) previous results corresponding to plate-like particles are clearly shown to not belong to the same set of data as spherical particles; (iii) the value obtained for G_p is equal to 1.5 MPa. This value is significantly larger than the one obtained for our data (0.15 MPa), but in fact it is in perfect agreement with the expected value for the bulk granular material[115]. As already mentioned in Gorlier et al.[115], we stress that within our experimental conditions the confinement pressure, i.e., the pressure exerted by liquid/gas interface on packed particles, is rather low and it does not allow reaching

the full range of values expected for G_p . In contrast, the confinement pressure involved in the experiment of Cohen-Addad et al. is significantly larger and the elasticity of the granular skeleton is therefore expected to be in much closer agreement with measured elastic modulus of bulk granular matter.

4.3.3. Transition regime expressed in terms of particle volume fraction

Previous work[59] interpreted the particle size-induced evolution for foam elasticity in terms of particle volume fraction for rigidity percolation threshold. We consider this approach also and we determine the particle volume fraction ϕ_p^* marking the onset of particle-induced strengthening. Firstly, we focus on the smallest particles, characterized by $\lambda < 1$. For such a situation, strengthening is expected to start as packed particles fully fill the interstitial network, i.e. $\phi_p^* \approx \phi_c(1 - \phi_{eq}) \approx 0.015$, where ϕ_{eq} is the average gas volume fraction of the reference particle-free foam. For such a ϕ_p^* value, the modulus of foams containing particles with diameter $d_p \leq 20 \mu\text{m}$ is increased by a factor 2.5 (see Fig. 69a). Then, for all other particle sizes, we determine ϕ_p^* such that $G'(\phi_p^*)/G'_{matrix} \approx 2.5$, and we follow the same procedure for data from Cohen-Addad et al. The two sets of ϕ_p^* values are plotted in figure 6 as a function of d_p/D_b , showing a transition in the ϕ_p^* values, from $\phi_p^* \approx \phi_c(1 - \phi_{eq})$ for small size ratios, towards $\phi_p^* \approx 0.3$. The latter corresponds to the expected value for large size ratios deduced from eq. 85 with $k(\phi_p) = 1$ (i.e., corresponding to the experimental conditions of Cohen-Addad et al.): $\phi_p^* \approx \phi_c(1 - (2.5)^{-1/(2.5\phi_c)})$. Therefore, expressing the onset of foam strengthening in terms of particle volume fraction highlights also the so-called *particle exclusion transition* between two extreme configurations: for $\lambda < 1$ the particles concentrate into the interstitial foam network, whereas for $\lambda \gg 1$ the particles are large inclusions embedded into aqueous foam. Although those two bounds have been identified, the global modeling of the transition is still lacking. It is however possible to bring some understanding elements for the behavior observed at small particle-to-bubble size ratios. Indeed, a particular morphological configuration has been identified in figure 71c: particles concentrate into the foam network in forming particle strings along the Plateau borders. One can estimate the corresponding particle volume fraction ϕ_p^{string} as follows. First, we assume the Kelvin cell geometry[6], i.e. 6 nodes (each with 2 half-Plateau borders) per gas bubble of volume $\Omega_g = \pi D_b^3/6$, and a node-to-node distance $L_{nn} \approx 0.36D_b$. Therefore, the number of particles per bubble is $6(2L_{nn}/d_p - 1)$, where the constant (-1) accounts for the non-overlapping of node-to-node distances. Combining those expressions gives the volume of particles per bubble: $\Omega_p \approx (0.72D_b/d_p - 1)\pi d_p^3$. The latter can be used to estimate the corresponding volume of interstitial phase, i.e. liquid plus particles, per bubble: $\Omega_i \approx (1/\varphi_1)(0.72D_b/d_p - 1)\pi d_p^3$, where $\varphi_1 \approx 1/3$ is the particle volume fraction within the interstitial phase for the particle-string configuration (see details in Haffner et al.[57]). The particle volume fraction in the particle-string configuration is $\phi_p^{string} \approx \Omega_p/(\Omega_i + \Omega_g)$, which can be expressed as:

$$\phi_p^{string} \approx \left(3 + \frac{D_b^3}{6(0.72D_b/d_p - 1)d_p^3} \right)^{-1} \quad (\text{eq. 87})$$

Eq. 87 is expected to apply as particles are too big for forming a 3D packing structure into the foam network, but small enough for percolating through that network. As shown in the inset of figure 73, eq. 87 predicts correctly the strong increase observed for ϕ_p^* as $\lambda \approx 2$. From that value, increasing the confinement parameter results in progressive particles exclusion from the interstitial network.

4.3.4. Transition regime expressed in terms of critical strain amplitude

Finally, we turn to results for the critical strain amplitudes (Fig. 73), which have been found to depend on both particle size and particle volume fraction. Similarly to the procedure applied to G' , we introduce the characteristic particle volume fraction ϕ_p^{**} in order to construct a single curve $\epsilon_{crit}(\phi_p)/\epsilon_{crit}(0) = f(\phi_p/\phi_p^{**})$ for all the particle sizes (see figure 70b). The values ϕ_p^{**} are plotted as a function of λ in the inset of figure 73. It is shown that ϕ_p^{**} exhibits the same behavior as ϕ_p^* , i.e., $\phi_p^{**} \approx \phi_c(1 - \phi_{eq}) \approx 0.15$ for $\lambda \lesssim 1$ and $\phi_p^{**} \approx \phi_p^{string}$ for $1.5 \lesssim \lambda \lesssim 3$, showing that within that range of size ratios, G' and ϵ_{crit} are both governed by the mechanical properties of packing structures formed by particles in the interstitial foam network.

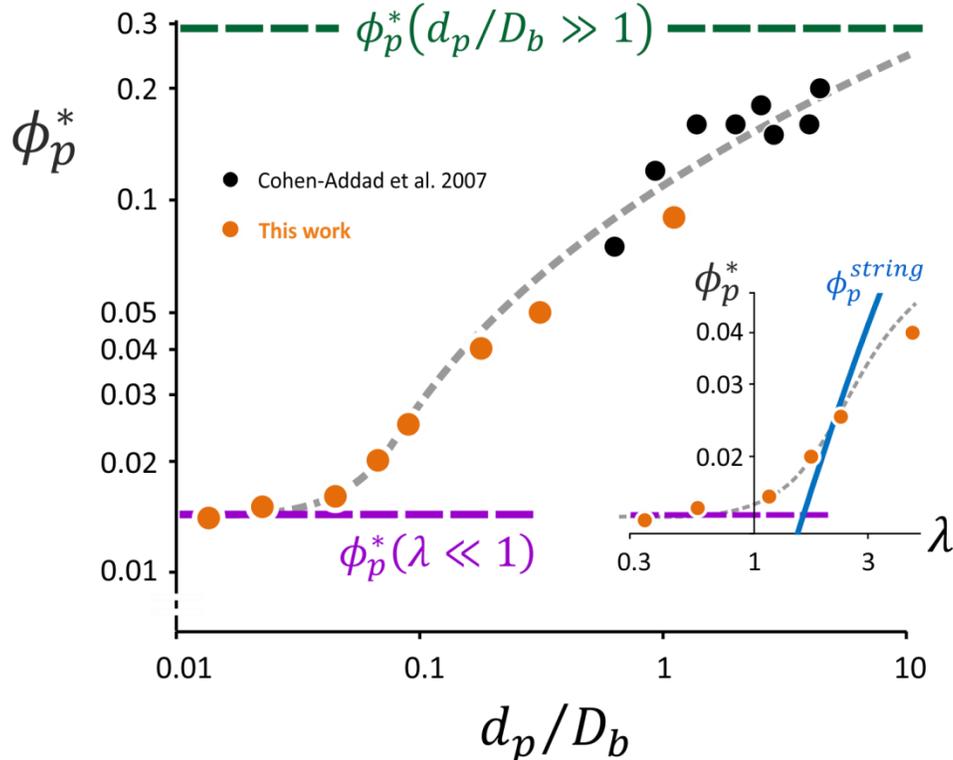


Figure 73: Characteristic particle volume fraction ϕ_p^* as a function of particle-to-bubble size ratio. The dashed grey line is a guide for the eye. Thick horizontal dashed lines represent the particle volume fractions discussed in the main text. Inset: Characteristic particle volume fraction ϕ_p^* as a function of the confinement parameter λ . The continuous line corresponds to **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

5. Conclusion

We have generated well-controlled particle-loaded liquid foams and we have measured both the elastic modulus exhibited by the material at small strain and the strain marking the end of the linear elastic regime. Results have revealed the existence of a critical particle-to-bubble size ratio triggering a sharp transition between two well-defined regimes, which have been found to be equivalently described in terms of elastic modulus or in terms of particle volume fraction for the onset of strengthening. Previous results from literature have been successfully incorporated to our description, providing a consistent set of data supporting the physical picture of a transition between two regimes. For small size ratios, more precisely as the confinement parameter λ is smaller than unity, the behavior is governed by the mechanical properties of the solid grains, which have been proved to pack in the shape of a foam-embedded granular skeleton. The elasticity of the granular skeleton has been estimated using models available for solid foams, to which elasticity of the bubble assembly has been added. In contrast, bubbles elasticity prevails in the second regime, where isolated large particles contribute only weakly to the rheological behavior of the foamed material. The general modeling available for non-colloidal hard particles embedded in soft elastic matrix has been shown to describe correctly the results in the second regime. Both theoretical bounds, for small and large particles, have been used to normalize the observed transition, highlighting the strong analogy with previously reported particle size-induced effects on foam drainage[51] and solid foam mechanics[63]. In particular, the normalized elastic modulus has been shown to decrease as a function of the particle-to-bubble size ratio according to a power law $\tilde{G}' \sim (d_p/D_b)^{-n}$, with n close to 1.5. This indicates that rheology and the other properties of particle-loaded foams are subjected to the same size-induced morphological transition. Further work could be devoted to the modeling of the *particle exclusion transition*.

Acknowledgements

We thank D. Hautemayou and C. Mézière for technical support. We gratefully acknowledge financial support from Agence Nationale de la Recherche (Grant No. ANR-13-RMNP-0003-01) and French Space Agency (convention CNES/70980). We thank X. Chateau and G. Ovarlez for fruitful discussions.

IV. Annexe

A. Transition d'exclusion

La présence des bords de Plateau et des noeuds de la mousse aqueuse est dépendante de la fraction de gaz ϕ . De même la valeur du paramètre de confinement pour laquelle la transition d'exclusion commence dépend ϕ . Si l'on travaille avec des mousses humides, la majeure partie du réseau sera constituée de noeuds et l'exclusion des particules sera observable pour une valeur de λ égale à 1,7, valeur pour laquelle les particules sont exclues des noeuds. C'est le cas des expériences de Haffner et al sur le drainage des mousses et de Khidas et al sur le renforcement des mousses de solide mou par des grains. Comment expliquer alors que la transition d'exclusion impacte la rhéologie des mousses de grains dès $\lambda = 1$, valeur à laquelle les grains sont exclus des bords de Plateau. Dans le cas de nos expériences sur les mousses de grains, les grains interagissent entre eux par contact. Le module élastique de la mousse est grandement augmenté dès lors que les grains percolent dans le réseau de la mousse. L'exclusion des bords de Plateau s'oppose donc au phénomène de percolation et explique que la transition d'exclusion puisse avoir lieu pour des valeurs de $\lambda > 1$.

B. Percolation de rigidité

La percolation de rigidité est un modèle intéressant pour décrire les interactions entre les grains au sein des mousses avec un paramètre de confinement $\lambda > 2$. Cependant ce modèle n'explique pas, la cause de la diminution de la gamme de déformation pour laquelle le module élastique est linéaire (diminution de la déformation critique). La Figure 74 est tracée à partir des données de Cohen-Addad et al [59], les mousses de grains fortement chargées en grains $\phi_p \in [0,08; 0,4]$ avec $\lambda \sim 20$ (si on considère la fraction de liquide de la mousse de départ). La déformation critique est de plus en plus faible et diminue jusqu'à atteindre une déformation de l'ordre de 10^{-4} que l'on a identifiée comme étant caractéristique de la présence d'un milieu granulaire confiné. Or dans nos expériences, les mousses de grains percolés sont obtenues pour des fractions de grains beaucoup plus faibles et des nombre de confinement inférieur à 1. Cette observation suggère (1) qu'il serait peut être possible de compléter le modèle de percolation de rigidité pour rendre compte du contact entre les grains (2) que l'on peut obtenir des mousses de grains percolé pour n'importe quel λ du moment que l'on met une fraction volumique de grains suffisante.

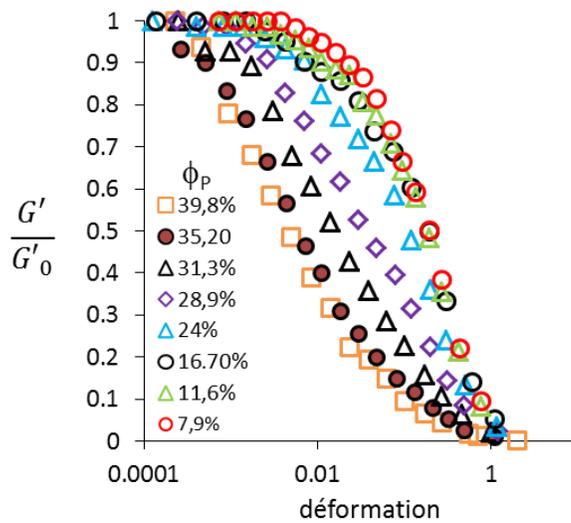


Figure 74 : Module élastique adimensionné en fonction de la déformation. Issu de l'article de Cohen-Addad et al [59]

Chapitre IV. Elasticité linéaire des mousses d'émulsion

I. Introduction

Dans ce chapitre nous étudierons le module élastique linéaire des mousses d'émulsion. Les résultats des expériences de rhéologie sur les mousses sont comparés au modèle d'addition des contributions élastiques des bulles et de la matrice et sont rapprochés des travaux de Lucie Ducloué sur les suspensions de bulles dans les fluides à seuil[71], notamment sur l'effet de couplage entre les bulles de la mousse et la matrice d'émulsion élastique.

II. Article sur l'élasticité des mousses d'émulsion

Coupled elasticity in soft solid foams

F. Gorlier¹, Y. Khidas² and O. Pitois^{1,*}

¹ *Université Paris Est, Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS – École des Ponts ParisTech – IFSTTAR
cité Descartes, 2 allée Kepler, 77420 Champs-sur-Marne, France.*

francois.gorlier@ifsttar.fr ; olivier.pitois@ifsttar.fr

² *Université Paris Est, Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS – École des Ponts ParisTech – IFSTTAR
5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.*

yacine.khidas@u-pem.fr

* Corresponding author: Olivier Pitois, olivier.pitois@ifsttar.fr

Abstract:

Elasticity of soft materials can be greatly influenced by the presence of air bubbles. Such a capillary effect is expected for a wide range of materials, from polymer gels to concentrated emulsions and colloidal suspensions. Whereas experimental results and theory exist for describing the elasto-capillary behavior of bubbly materials (i.e. with moderate gas volume fractions), foamy systems still require a dedicated study in order to increase our understanding of elasticity in aerated materials over the full range of gas volume fractions. Here we elaborate well-controlled foams made with concentrated emulsion and we measure their shear elastic modulus as a function of gas fraction, bubble size and elastic modulus of the interstitial emulsion. Such complex foams possess the elastic features of both the bubble assembly and the interstitial matrix. Moreover, their elastic modulus is shown to be governed by two parameters, namely the gas volume fraction and the elasto-capillary number, defined as the ratio of the emulsion modulus with the bubble capillary pressure. We connect our results for foams with existing data for bubbly systems and we provide a general view for the effect of gas bubbles in soft elastic media.

Finally, we suggest that our results could be useful for estimating the shear modulus of aqueous foams and emulsions with multimodal size distributions.

Keywords: foams, bubble, elasticity, capillarity, emulsions, soft solid

Nomenclature:

γ : liquid/gas surface tension

R : bubble radius

E_0, G_0, G'_0 : elastic modulus of the interstitial material (emulsion)

$Ca = RG'_0/\gamma$: elasto-capillary number

ϕ : gas volume fraction in emulsion foam

ϕ_0 : gas volume fraction in the precursor foam

ϕ_c : packing volume fraction of bubbles

φ_{oil}^0 : oil volume fraction in mother concentrated emulsion

φ_{oil} : oil volume fraction in interstitial phase of emulsion foam,

φ_{oil}^c : packing volume fraction of oil droplets in oil/water emulsion

$G'(\phi, G'_0)$ or $G'(\phi)$: shear elastic modulus of emulsion foam at gas volume fraction ϕ (and interstitial elastic modulus G'_0)

$G'(\phi, 0)$: shear elastic modulus of aqueous foam at gas volume fraction ϕ

1. Introduction

Aerated materials are widely encountered as products from various industries. Polymer foams, such as polystyrene or polyurethane foams are emblematic examples showing unique properties that have been proved to be useful for numerous applications. Aerated cement concrete is another example where lightness and mechanical strength have to be optimized in order to provide suitable construction materials[121]. Mechanical properties of such systems have been widely investigated in relation with the microstructure arising from the organization of bubbles and solid matrix in the material[107]. Depending on incorporated air volume fraction, mechanical strength is estimated from the effect of holes (voids) in the bulk matrix[23], [122] or from the mechanical behavior of microstructural elements forming the solid skeleton of the material[107]. It is worth noting that effect of capillarity is not accounted for because elastic modulus E_0 of the matrix, typically from 1 MPa to 10 GPa, is large compared to the surface energy effects.

It is however possible to deal with more soft elastic matrices, characterized by elastic modulus much closer to the capillary pressure. This is the case for some extremely soft polymeric gels, such as polydimethylsiloxane (PDMS) and polyacrylamide (PAA)[123], as well as for several biopolymers[124], [125], such as cross-linked networks of actin or fibrin, gelatin, ... This is also the case for most of the so-called soft glassy materials[126], such as concentrated emulsions, dense granular suspensions and pastes. In terms of rheology, those materials exhibit a yield stress, i.e. they behave like a (visco)elastic solid until a certain critical stress is exceeded. Aerated yield stress fluids are encountered in numerous application fields, such as foods, paints, cosmetics, construction materials, ... For several of those materials, capillary effect has been evidenced. Style et al.[127] showed how capillary inclusions (here small liquid drops) can either stiffen or soften a polymer matrix. Ducloué et al.[71] demonstrated that the shear elastic modulus of concentrated emulsions can be tuned by incorporating well-chosen air bubbles. Such studies were mostly focused on ‘bubbly’ systems, for which the volume fraction ϕ of capillary inclusions is smaller than $\phi_c \approx 0.64$, the packing volume fraction of spherical inclusions. However, systems characterized by $\phi > \phi_c$, are also widely encountered. For example, biomedical foams are used for tissue engineering applications[128], and food industry develops more and more foamed products, from alginate and gelatin foams to whipped creams[129]. Foamed cement[121], geopolymer[130] or plaster[131] fresh pastes are also examples for foamy soft materials. How matrix elasticity couples with bubble elasticity in such materials? Whereas foams have been studied mainly in situations where either the solid skeleton or the bubble elasticity was governing solely their mechanical behavior, i.e. $E_0 \gg 2\gamma/R$ or $E_0 = 0$ respectively (where $2\gamma/R$ is the bubble capillary pressure), there is no available experimental or theoretical result for predicting this behavior as both contributions count, i.e. for $E_0 \approx 2\gamma/R$. The latter is precisely the situation we investigate in this paper. We elaborate well-controlled foams made with concentrated emulsion and we measure their shear elastic modulus as a function of gas volume fraction, bubble size and elastic modulus of the interstitial emulsion. We show that emulsion foams possess the elastic features of both the matrix and the bubble assembly, and that the elastic modulus is governed by two parameters: the gas volume fraction and the elasto-capillary number.

2. Materials and methods

Emulsion foams are prepared by mixing aqueous foam and emulsion following the procedure sketched in Figure 75. The first step of the preparation is the production of precursor aqueous foam with well-controlled bubble size and gas volume fraction (see Figure 75a). Foaming liquid (distilled water 70% w/w, glycerol 30% w/w, and trimethyl(tetradecyl)azanium bromide at a concentration 5 g.L^{-1}) and perfluorohexane-saturated nitrogen are pushed through a T-junction allowing controlling the bubble size by adjusting the flow rate of each fluid. Several bubble sizes were obtained: $R = 150, 270, 300$ and $400 \mu\text{m}$, with polydispersity $\Delta R/R \approx \pm 5\%$. Produced bubbles are collected in a glass column and gas fraction is set to an approximately constant value ϕ_0 over the foam column by imbibition from the top with foaming solution (see figure A1). As shown in the following, ϕ_0 has to be known as accurately as possible. From careful work on the reproducibility of foaming and drainage conditions in the column, we were able to define a target value within a range $\phi_0 \pm \Delta\phi_0$ with $\Delta\phi_0 = 0.001$ and ϕ_0 set to a value ranging from 0.985 to 0.995 (see appendix).

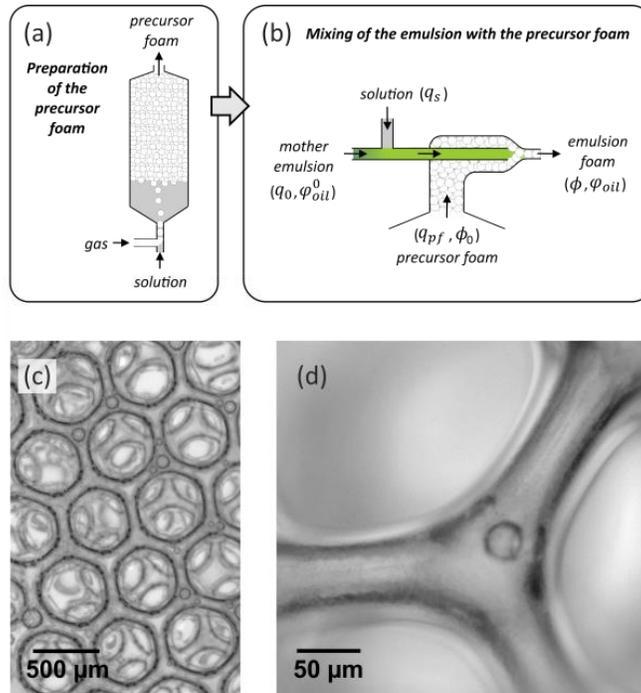


Figure 75: Elaboration method for emulsion foams. (a) Precursor aqueous foam is generated and stabilized in a glass column. (b) Then the foam is pushed toward a device where it is mixed with a concentrated emulsion. Note that the mixed emulsion results from the dilution of a mother emulsion with (foaming) solution. Controlling the entry flow rates allows tuning the volume fractions of the constituents in the produced emulsion foam. (c) Image of emulsion foam as viewed with a microscope. (d) Magnification on the structure of emulsion foams showing the ‘granular’ aspect of Plateau borders due to interstitial emulsion. Note that foam films are transparent and do not contain emulsion droplets.

Secondarily, we use a concentrated oil-in-water mother emulsion which has been produced in advance using a Couette emulsifier. The oil is a silicon oil (V350, Chimie Plus) and the water solution is composed of distilled water 50% w/w, glycerol 50% w/w, and trimethyl(tetradecyl)azanium bromide at a concentration $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Note that continuous phases of the foam and the emulsion are almost the same. The oil volume fraction is $\varphi_{oil}^0 = 0.85$ and the radius of the oil droplets measured by laser granulometry is around 1 to 2 μm (the polydispersity is around 20%). Note also that the oil/water/surfactant system chosen for this study is known to produce very stable mixtures of foam and emulsion[53], [71]–[73].

In the next step, precursor foam and emulsion are mixed in a continuous process thanks to a mixing device based on flow-focusing method (see Figure 75b). The mixing device allows tuning the flow rates of both the foam (q_{pf}^*) and the emulsion (q_0), as well as introducing additional foaming solution at a flow rate q_s in order to dilute the mother emulsion. Note that the efficiency of the dilution process has been checked separately by measuring the elastic modulus G'_0 of resulting diluted emulsions as a function of oil volume fraction. In fact we prepared three mother emulsions, and for each one the curve $G'_0(\varphi_{oil})$ was determined. Typical example is plotted in Figure 76a, showing that $G'_0(\varphi_{oil})$ curves can be described by the relationship $G'_0 = g\varphi_{oil}(\varphi_{oil} - \varphi_{oil}^c)$, where g and φ_{oil}^c are close to 5100 Pa and 0.63

respectively, which is fully consistent with previous results[28]. The device produces emulsion foams with target values for gas volume fraction ϕ^* and oil volume fraction φ_{oil}^* . Note also that bubble size is conserved during the mixing step. According to parameters defined above, target values are $\phi^* = q_{pf}^* \phi_0 / (q_{pf}^* + q_0 + q_s)$ and $G_0'^* = g \varphi_{oil}^* (\varphi_{oil}^* - \varphi_{oil}^c)$ with $\varphi_{oil}^* = q_0 \varphi_{oil}^0 / (q_0 + (1 - \phi_0) q_{pf}^* + q_s)$. Note that φ_{oil}^* is the oil volume fraction in the interstitial volume of the foam (between bubbles), and the oil volume fraction in the whole foam volume is given by $\phi_{oil}^* = \varphi_{oil}^* (1 - \phi) = q_0 \varphi_{oil}^0 / (q_0 + q_{pf}^* + q_s)$. During the dilution/mixing step, liquid flow rates q_0 and q_s are imposed, but the target flow rate q_{pf}^* is subjected to gas compressibility effects. In order to evaluate and to account for such induced deviations with respect to target values, we measured the actual value of the gas volume fraction in emulsion foams, $\phi = 1 - \rho / \langle \rho_{em} \rangle$, where ρ is the density of the sample deduced from weight measurements, and $\langle \rho_{em} \rangle = 1.005$ is the median value of density for the mixed emulsions (densities of oil and water/glycerol solutions are 0.97 and 1.13 (for 50/50) or 1.08 (for 70/30) respectively). From ϕ we determine the actual value $q_{pf} = (q_0 + q_s) \phi / (\phi_0 - \phi)$ as well as the resulting oil volume fraction $\varphi_{oil} = q_0 \varphi_{oil}^0 / (q_0 + (1 - \phi_0) q_{pf} + q_s)$. Following such a method induced the following maximum relative errors: $\Delta \varphi_{oil} / \varphi_{oil} \approx \pm 3\%$, $\Delta G_0' / G_0' \approx \Delta G' / G' \approx 25\%$ and $\Delta \phi / \phi \approx \pm 1\%$.

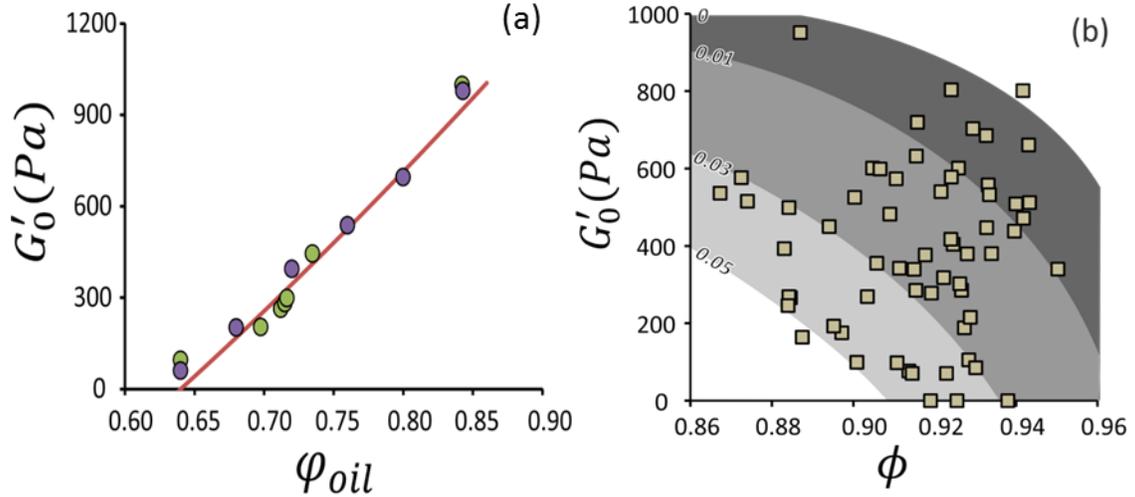


Figure 76: (a) Oil-in-water emulsions we used are characterized by a clear relation between shear elastic modulus G'_0 and oil volume fraction φ_{oil} . Such a relation, which can be described by $G'_0 = g \varphi_{oil} (\varphi_{oil} - \varphi_{oil}^c)$, is used to control the shear modulus of the interstitial emulsion through tuning of its oil concentration. Typical values for g and φ_{oil}^c are 5100 Pa and 0.63 respectively. (b) Thanks to the elaboration method (see Figure 75), parameters G'_0 and ϕ – the gas volume fraction – can be tuned as shown by symbols representative of investigated samples. Shaded areas correspond to reachable ranges for those parameters, as defined by (see Figure 75 for details about notations): $\phi = q_{pf} \phi_0 / (q_{pf} + q_0 + q_s)$ and $G'_0 = g \varphi_{oil} (\varphi_{oil} - \varphi_{oil}^c)$, where $\varphi_{oil} = q_0 \varphi_{oil}^0 / (q_0 + (1 - \phi_0) q_{pf} + q_s)$. These relations have been plotted with parameters $\phi_0 = 0.995$ and $q_s = 0; 0.01; 0.03$ and 0.05 , as indicated in the figure.

A typical example of emulsion foams we prepared is presented in Figure 75c. Note that emulsion is contained in the Plateau border network, not in the thin foam films (Figure 75d). The efficiency of the preparation procedure is demonstrated in Figure 76b, where reachable parameters G'_0 – the modulus of the interstitial emulsion – and ϕ – the gas volume fraction – are plotted, as well as actuals parameters for samples prepared for this study.

Resulting emulsion foams are continuously poured into the measurement cell (cup geometry: height = 7 cm and diameter = 37mm). After this filling step, a six-bladed vane tool (height = 6 cm and diameter = 25mm) is inserted into the foam cell. The rheology measurement procedure starts with a stress-controlled rheometer (Malvern kinexus ultra+): elastic and loss moduli are measured as a function of increased shear strain amplitude ϵ at a fixed frequency of 1Hz. Note that (1) emulsion foams were not observed to drain, (2) to avoid slippage on the cell wall as the shear stress is applied, the cell surface has been striated to jam the bubbles; (3) depending on the bubble size, the minimal gap in the vane-cup geometry represents from 8 to 20 bubble diameters; (4) the presence of perfluorohexane inside bubbles strongly reduces the foam ripening rate[84] which allows aging affects to be ignored over the time scale of measurements.

3. Results

Before focusing on elastic modulus of emulsion foams, we present the comparative typical rheological behaviors of foams, emulsions and emulsion foams (see Figure 77). Those three materials own to the same class of materials, exhibiting a linear elastic regime for strain amplitudes smaller than a critical value $\epsilon_{crit} \approx 0.1$, from which the shear elastic modulus decreases strongly – and the loss modulus increases simultaneously –, accounting for the onset of flow in the system. In terms of rheological behavior, emulsion foams can be compared directly to their constituents, without any particular or anomalous effect, which turns them into ideal systems for studying the contribution of interstitial phase on foam elasticity. In the following, the elastic modulus G' we consider corresponds to the value obtained at small strain amplitudes, i.e. $\epsilon \lesssim 0.001$.

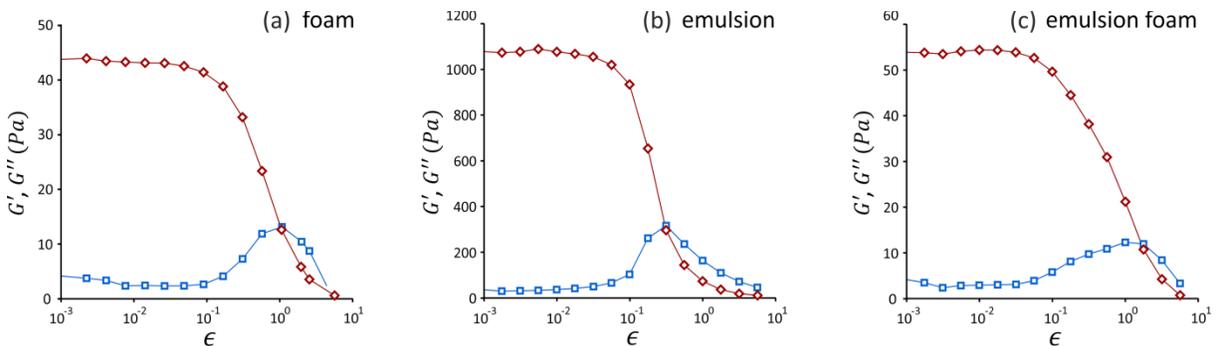


Figure 77: Typical examples of results for shear elastic (storage) modulus $G'(\epsilon)$ (diamonds) and viscous (loss) modulus $G''(\epsilon)$ (squares) as a function of strain amplitude of aqueous foam (a), emulsion (b) and emulsion foam (c).

First of all we present G' as a function of the bubble radius R (Figure 78a), of the gas volume fraction (Figure 78b) and the modulus of the interstitial emulsion G'_0 (Figure 78c). Note that in each case, other control parameters are fixed. The elastic modulus of emulsion foams is shown to decrease with R , which is the hallmark of aqueous foams. However, increasing the gas volume fraction results in decreasing G' . This effect is contrary to the evolution observed for classical aqueous foams and it can therefore be attributed to the interstitial emulsion. Figure 78c also shows another effect of the emulsion: increasing the elastic modulus of the interstitial emulsion makes G' increase as well, but to a lesser extent. The whole set of data is now presented in Figure 79, where the reduced modulus $G'(\phi, G'_0)/G'(\phi, 0)$ is plotted as a function of ϕ (Figure 79a) and G'_0 (Figure 79b) for investigated bubble sizes. $G'(\phi, 0)$ is the elastic modulus of the corresponding aqueous foam, i.e. the emulsion-free foam with same bubble size and same gas volume fraction. The latter can be estimated by the classical relationship[97]: $G'(\phi, 0) = \alpha\gamma\phi(\phi - \phi_c)/R$ where $\gamma \approx 0.035$ mN/m is the bubble surface tension in the water/glycerol continuous phase, and $\phi_c = 0.64$ is the packing volume fraction of spherical bubbles. As we measured $G' \approx 60$ Pa for the drained emulsion-free foam (with $R = 300$ μm), which is characterized by $\phi_{eq} \approx 0.97$, chosen parameter is $a \approx 1.6$, which falls within the range of accepted values[4]. It is shown in Figure 79 that due to the interstitial complex material, the shear modulus of emulsions foams can be as high as twice the modulus of the corresponding aqueous foam. The rescaling of G' with $G'(\phi, 0)$ is not sufficient to obtain a single curve as a function of ϕ or G'_0 for all the bubble sizes, suggesting that the contributions of both the bubble assembly and the emulsion have to be accounted for.

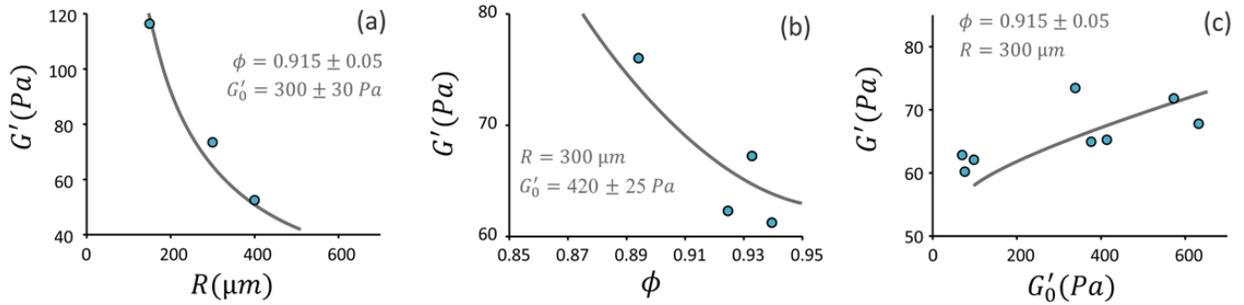


Figure 78: Shear elastic modulus of emulsion foams as a function of control parameters. (a) Bubble radius R , as gas fraction and shear elastic modulus of the interstitial emulsion are fixed. (b) Gas volume fraction ϕ , as bubble size and shear elastic modulus of the interstitial emulsion are fixed. (c) Shear elastic modulus of the interstitial emulsion G'_0 , as bubble size and gas volume fraction are fixed. In plots a-c, continuous lines represent eq. 86 and eq. 87

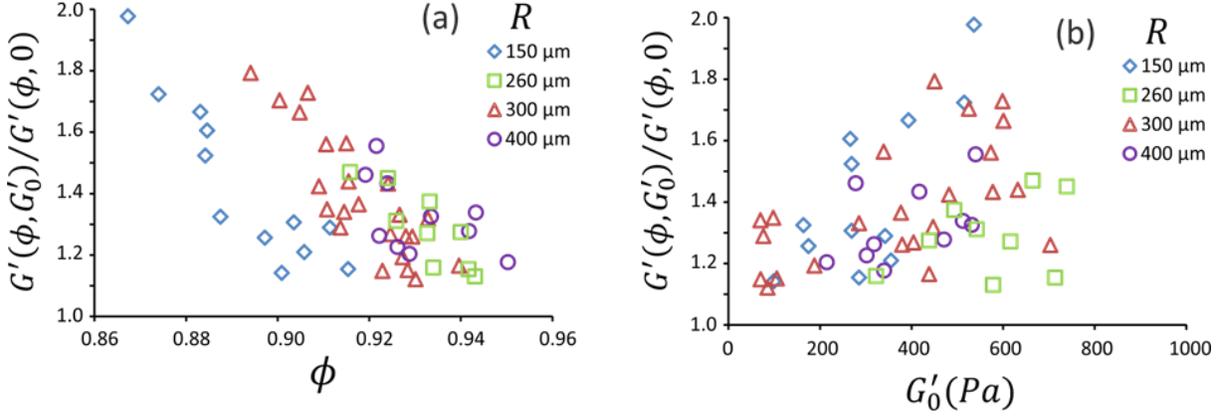


Figure 79: Shear elastic modulus of emulsion foams divided by the shear elastic modulus of the corresponding emulsion-free aqueous foam (with the same bubble size and the same gas volume fraction) (a) as a function of the gas volume fraction ϕ for several bubble size values; (b) as a function of the shear elastic modulus G'_0 of the interstitial emulsion, for several values of the bubble size.

4. Discussion

In the following we propose physical elements for describing the elastic modulus of emulsion foams. As presented in the previous section, contributions of both the bubble assembly and the interstitial concentrated emulsion have to be considered. Basically, the contribution of contacting bubbles can be estimated from the shear elastic modulus G'_b of the corresponding aqueous foam, i.e. with the same gas volume fraction[97]:

$$G'_b = G'(\phi, 0) = a \frac{\gamma}{R} \phi (\phi - \phi_c) \quad \text{eq. 84}$$

where $a \approx 1.6$ and $\phi_c \approx 0.64$. The space between bubbles is filled with concentrated emulsion which is known to behave as a solid for small strains. One can estimate the corresponding elastic contribution from results for mechanics of solid cellular materials, as reviewed by Gibson & Ashby[107]:

$$G'_{sk} = b G'_0 (1 - \phi)^n \quad \text{eq. 85}$$

where, for open cell foams (the emulsion is not present in the thin aqueous films), the parameters b and n have been shown to be close to 1 and 2 respectively. In eq. 85, G'_0 represents the bulk shear modulus of the solid matrix forming the skeleton of the open cell foam. Both contributions can be combined in order to give an estimate of the global elastic modulus:

$$G'_{th} = G'_b + G'_{sk} + \psi \quad \text{eq. 86}$$

Note that in eq. 86 we have introduced a parameter $\psi \geq 0$ accounting for coupling effects arising from mechanical interactions between the emulsion matrix and bubbles. Such an interaction could be related to differences in the local deformation fields of both constituents. One can also consider that the presence of the interstitial yield stress material alters the equilibrium configuration of the bubbles with respect to the corresponding aqueous foam.

Experimental data are now compared to eq. 86 with $\psi = 0$. Note that taking $\psi = 0$ involves considering that contributions of bubbles and emulsion superimpose ideally. Such a situation is presented in Figure 80a, showing how interstitial emulsion reinforces the shear modulus of foams, especially for gas volume fractions within the range 0.8-0.9. In Figure 80b, G' is plotted as a function of G'_{th} , showing a poor global agreement as well as significant deviations for a large number of investigated systems. This highlights that the coupling term has to be considered. As discussed above, ψ is expected to depend on interactions between bubbles and interstitial emulsion, suggesting the following involved parameters: G'_0 , γ , R and ϕ . We introduce the elasto-capillary number $Ca = RG'_0/\gamma$ and we expect the reduced coupling term, i.e. ψ/G'_0 or $\psi/(\gamma/R)$, to depend on both Ca and ϕ . Note that for $Ca \rightarrow \infty$, we expect $G'_{sk} \gg G'_b$ and $G'_{th} \approx G'_{sk}$, which means that $\psi \approx 0$. Contrarily, as $\phi \rightarrow 1$ we expect $G'_{sk} \ll G'_b$ and $G'_{th} \approx G'_b$, which means that $\psi \approx 0$. While a modeling of the discussed coupling effect is lacking for foams, we seek basically a function in accordance with both our data within the limited range of investigated parameters and the expected behavior for $Ca \rightarrow \infty$ and $\phi \rightarrow 1$. We propose the following function:

$$\psi/G'_0 = 15(1 - \phi)^2(2\phi - 1)Ca^{-2/3} \quad \text{eq. 87}$$

$$\psi/(\gamma/R) = 15(1 - \phi)^2(2\phi - 1)Ca^{1/3} \quad \text{eq. 88}$$

Agreement of eq. 86 and eq. 87 with experimental data can be considered from Figure 81a, where G' is plotted as a function of G'_{th} , as well as from Figure 78. Note that (1) observed deviations are smaller than 15% and the average deviation is equal to 5%, (2) eq. 87 should not be used outside of the ranges of investigated parameters, i.e. $Ca \lesssim 0.5$ and $\phi \lesssim 0.85$. eq. 86 and eq. 87 are now used to provide a clear picture for foam strengthening effect due to interstitial elasticity. $G'(\phi, G'_0)/G'(\phi, 0)$ is plotted in Figure 81b as a function of the elasto-capillary number for several values of the gas volume fraction. It is shown that whereas foams with 95% gas are only weakly influenced by interstitial elasticity, foams with 90% and 85% can double their elastic moduli with respect to the corresponding aqueous foams.

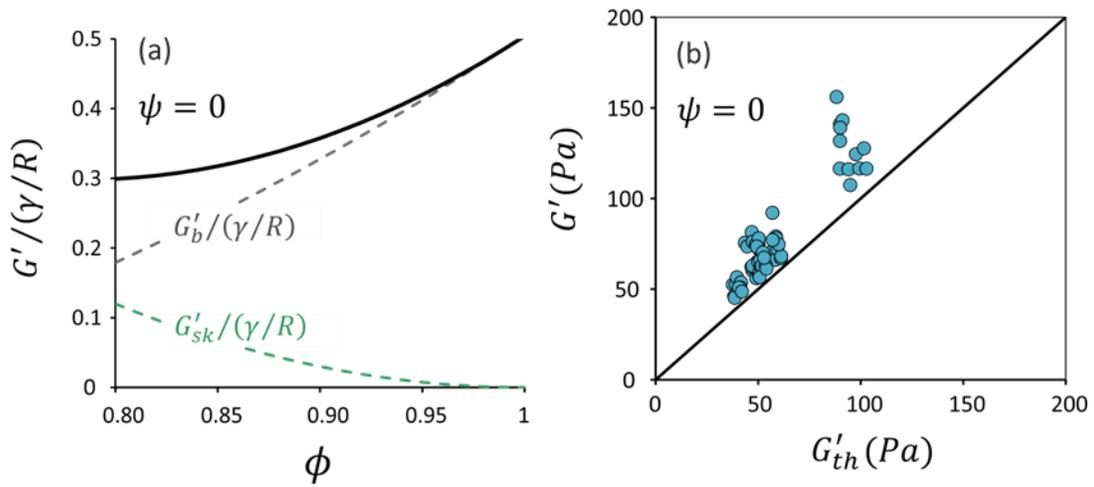


Figure 80: (a) Shear elastic modulus of emulsion foams (continuous line) as predicted by eq. 86, using $\psi = 0$. This situation corresponds to ideal superimposition of contributions of both bubbles and interstitial emulsion elasticities (dashed lines). Note that bubble elasticity increases as gas volume fraction increases (see eq. 84) whereas elasticity induced by the confined emulsion decreases in the same time. (b) Comparison of experimental data for the shear elastic modulus G' of emulsion foams with values G'_{th} predicted by eq. 86, using $\psi = 0$. The continuous line represents the equality $G' = G'_{th}$.

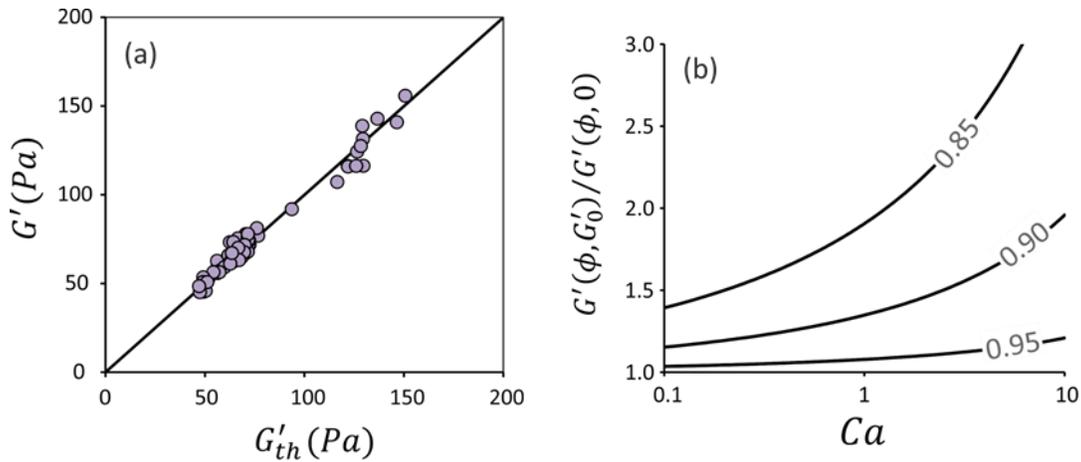


Figure 81: (a) Comparison of experimental data for the shear elastic modulus G' of emulsion foams with values G'_{th} predicted by eq. 86 and eq. 87. The continuous line represents the equality $G' = G'_{th}$. (b) Shear elastic modulus of emulsion foams divided by the shear elastic modulus of the corresponding emulsion-free aqueous foam (with the same bubble size and the same gas volume fraction) as predicted by eq. 86 and eq. 87 as a function of the elasto-capillary number Ca , for several values of the gas volume fraction ϕ .

Literature give several examples of studies focused on the evolution of elastic modulus of soft elastic media containing bubble or drop inclusions[71]–[73], [104], [110]. How results we present for foams compare with elasticity of bubbly materials? For such aerated media, the parameter of interest is the reduced elastic modulus $G(\phi)/G_0$, which accounts for the effect of capillary inclusions in the elastic matrix. To this regard, it has been shown that within the range $0 \leq \phi \leq 0.5$, $G(\phi)/G_0$ depends on the elasto-capillary number Ca through the equation[132]:

$$\frac{G(\phi)}{G_0} = 1 - \frac{\phi(2Ca - 1)}{1 + 6Ca/5 + 2\phi(2Ca - 1)/5} \quad \text{eq. 89}$$

Note that for $Ca = 0.5$, the effective elasticity of inclusions is the same as the embedding matrix and $G(\phi)/G_0 = 1$ whatever the volume fraction of inclusions. In Figure 82 we plot $G(\phi)/G_0$ as a function of ϕ for several Ca values. We report available data for bubbly materials, i.e. Ducloué et al.[71] and Style et al.[127], and for soft elastic foams, i.e. Khidas et al.[110], as well as our data. We plot also the theoretical prediction for bubbly materials, i.e eq. 88, as well as eq. 86 and eq. 87. It is manifest that results for soft solid foams are in line with results from bubbly materials, i.e. they follow the same global trend imposed by the elasto-capillary number at small gas volume fractions, but amplified for large ϕ values. In fact, the elasticity of the contacting bubble assembly becomes apparent through the presence of a local minimum, the latter occurring for a ϕ value that increases as Ca increases. Note that for a given value ϕ , transition from strengthening (i.e. $G(\phi)/G_0 > 1$) to softening (i.e. $G(\phi)/G_0 < 1$) occurs for a Ca value close to 0.5. For foams, this behavior is correctly described by eq. 86 and eq. 87. Note also that data from Khidas et al.[110] obtained for gelatin foams are well-described by eq. 86 and eq. 87, so that the latter provide a good estimate of foam modulus over almost two orders of magnitude for Ca values.

Finally, we suggest that results presented in Figure 82 could be used for estimating the effect of polydispersity on shear modulus of foams and emulsions. This can be exemplified by the case of bidisperse emulsions, as studied experimentally by Foudazi et al.[133]. In such a case, the emulsion can be considered as mixture of large droplets (radius R_L and volume fraction ϕ_L) and small droplets (radius R_S and volume fraction ϕ_S). Using eq. 88 one can estimate the evolution of G_0 , the elastic modulus of emulsion made with small droplets, as a function of the elasto-capillary number $Ca = G_0/(\gamma/R_L)$ and the volume fraction of large droplets, $\phi \equiv \phi_L$. Inset in Figure 82 shows that such an approach makes sense although it seems difficult to discuss more the results as “large” and “small” droplets were intrinsically polydisperse with partial overlapping.

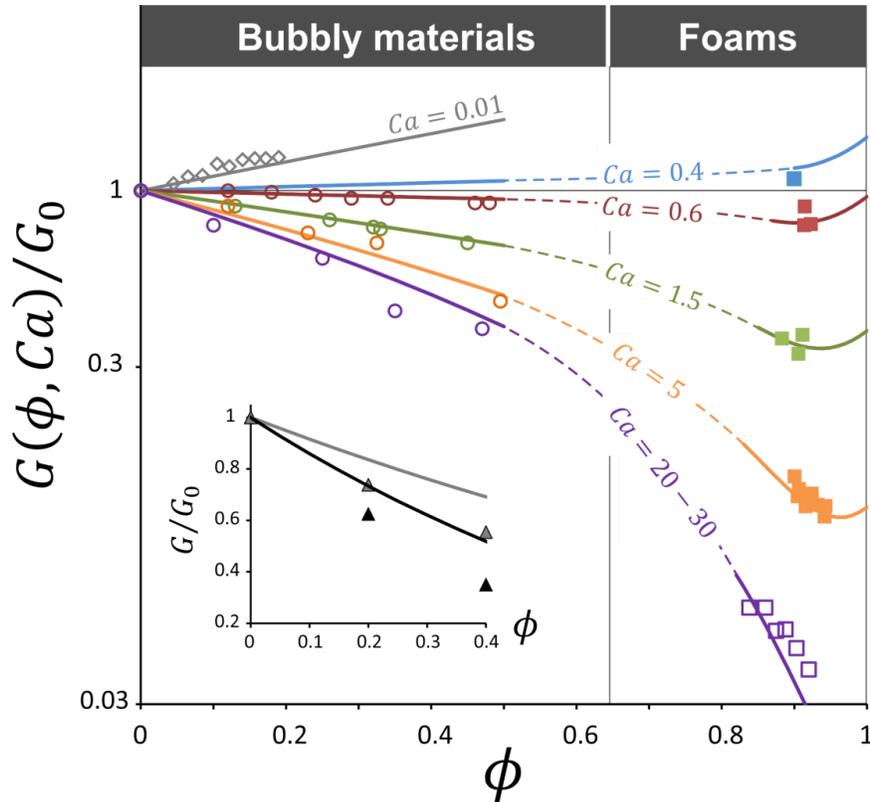


Figure 82: Shear elastic modulus of bubbly and foamy solids divided by the elastic modulus of the bulk material as a function of gas volume fraction ϕ , for several values of the elasto-capillary number Ca . Filled squares: this work; empty squares: data from Khidas et al.[110]; circles: data from Ducloué et al.[71]; diamonds: data from Style et al.[127]; continuous lines: eq. 88 for $\phi < 0.5$ and eq. 86 and eq. 87 for $\phi > 0.85$; dashed lines are guides for the eye. Inset: Data adapted from Foudazi et al.[133] showing the shear modulus of bidisperse emulsions, i.e. mixture of “small” and “large” droplets, as a function of the volume fraction of “large” droplets. Note that in such a case, G_0 is the shear modulus for the emulsion made with the “small” droplets. The estimated corresponding Ca values are equal to 2 (grey triangles) and 10 (black triangles). Continuous lines represent eq. 88 for those two Ca values.

5. Conclusion

We have elaborated emulsion foams with a controlled monodisperse bubble size, gas volume fraction, and concentration of the oil-in-water interstitial emulsion. The global elastic modulus measured in the linear regime for such a complex foamy system has been shown to be governed by both the elastic modulus of the interstitial material and the elasticity of the bubble assembly. We have proposed to estimate the global modulus by adding the modulus of the corresponding liquid foam (i.e. with same bubble size and same gas volume fraction) and the modulus of the corresponding open cell solid foam (i.e. the foam-shaped solid possessing the same bulk modulus as the interstitial emulsion). We have demonstrated that such an ideal superimposition approach fails to describe the results. We have therefore introduced a coupling term accounting for mechanical interactions between bubbles and confined elastic material. A functional form including both the elasto-capillary number Ca and the gas volume fraction ϕ has been shown to provide good agreement with experimental results over the whole

range of investigated parameters, i.e. $0.85 \lesssim \phi \lesssim 0.95$ and $0.4 \lesssim Ca \lesssim 10$. A dedicated modeling of the reported coupling behavior would be useful.

We have connected our results with previous works focused on the evolution of elastic modulus of soft solid media (with elastic modulus G'_0) containing bubble or drop inclusions[71]–[73], [104]. In a plot $(G'(\phi)/G'_0, \phi)$, investigated foams have been found to be in line with results for bubbly solids: increasing gas volume fractions amplifies the effect of the elasto-capillary number observed at small gas volume fractions. This behavior stops for highest gas volume fractions, where collective bubble elasticity dominates finally. It is worth noting that covering the intermediate range of gas volume fractions including the packing volume fraction of spherical bubbles, i.e. marking the transition between bubbly and foamy materials, would be useful for providing better understanding of elasticity in aerated soft materials.

Finally, we suggest that our results could be useful for estimating the shear modulus of foams and emulsions with multimodal size distributions. This point would require a dedicated study.

Appendix

As explained in the experimental part, the success of our generation method is based on appropriate control of liquid content in the precursor foam. We address this issue through both numerical simulations of the foam production process and dedicated experiments.

We start the numerical approach by considering Darcy's law applied to aqueous foam[97]:

$$\vec{v} = \frac{k(\phi)}{\eta} (\rho \vec{g} + \vec{\nabla} \Pi(\phi)) \quad (\text{eq. A1})$$

where v is the superficial liquid velocity, i.e. liquid flow rate divided by the cross-section area of the foam column $S = 5 \text{ cm}^2$, $k(\phi)$ and $\Pi(\phi)$ are respectively the foam permeability and the foam osmotic pressure. Using the continuity equation, $-\partial\phi/\partial t + \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$, one obtains the so-called drainage equation:

$$-\frac{\partial\phi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{k(\phi)}{\eta} (\rho \vec{g} + \vec{\nabla} \Pi(\phi)) \right] = 0 \quad (\text{eq. A2})$$

Expressions for $k(\phi)$ and $\Pi(\phi)$ are given by[19], [134]:

$$k(\phi) \simeq \frac{R^2 \phi^{3/2}}{425(1-2.7\phi+2.2\phi^2)^2} \quad (\text{eq. A3})$$

$$\Pi(\phi) \simeq 7.3 \frac{\gamma}{R} \frac{(0.74-\phi)^2}{\phi^{1/2}} \quad (\text{eq. A4})$$

Equation A2 is solved by the finite difference method (FDM). The following boundary conditions are used: $\phi(0) = 0.74$ (monodisperse ordered – CFC – foam) and $d\Pi/dz = 0$ at $z = 0$ (bottom of the column), $v_i = Q_i/S$ is the liquid velocity imposed at the top of the foam for simulating the imbibition process.

The foam production is composed of three parts. (1) Generation step. A foam volume V_f , or equivalently a foam height $h_f = V_f/S$, is generated at a gas flow rate Q_g : a foam slice of thickness $\Delta z \simeq 10R$, i.e. $\Delta z \simeq h_f/100$, is inserted at foam bottom at each time interval $\Delta t = \Delta z S/Q_g$, i.e. existing foam slices are shifted upward from a distance equal to Δz . Gas volume fraction of the inserted foam slice is $\phi(0) = 0.74$. During Δt , foam is draining, involving a net liquid flux for each foam slice at height z and a resulting new value $\phi(z)$ calculated according to equation A2 (see figure A1). (2) Drainage step. The generation process is stopped and the foam column is let to drain for a duration Δt_i with liquid imbibition from the top at flow rate Q_i (see figure A1). (3) Foam delivery step. Foam flushing out of the column at a flow rate Q_d is simulated by “removing” a foam slice Δz from the top at each time interval $\Delta t = \Delta z S/Q_d$. Liquid volume fraction of the removed foam slice is measured. During Δt , each foam slice at height z is draining according to equation A2. Note that the imbibition flow rate Q_i can be maintained at the same value as in the previous step or set to zero.

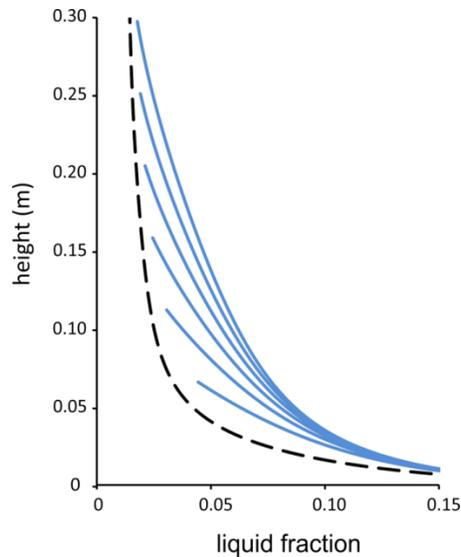


Fig. A1: Example of the results obtained with the numerical approach. Continuous lines show the evolution of the vertical profile of the liquid volume fraction for several times: (from bottom to top) $t = 9, 15, 22, 28, 36$ and 40 min. The latter time corresponds to the end of the generation process. Parameters are the following: $R = 140 \mu\text{m}$, $Q_g = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0.6 \text{ cm}^3/\text{h}$. The dashed line shows the vertical profile at time equal to 100 min, i.e. 1 hour after the end of the foam generation process with $Q_i = 0.6 \text{ cm}^3/\text{h}$.

In order to validate the numerical tool, we performed specific measurements for the liquid content of precursor foams delivered from our setup. Note that the delivery conditions of precursor foam when mixed with emulsion during the emulsion foam production are 60 cm^3 within 20 min. Such conditions cannot be applied for measuring accurately the volume of the emulsion-free precursor foam due to the absence of the emulsion stabilizing effect against osmotic ripening – due to perfluorohexane – and

partial collapse. Therefore, those measurements are performed at high flow rate for foam delivery (60 cm^3 within 4 min). Simulations obtained with three sets of parameters are compared with experimental results in figure A2. Within experimental error for bubble size, good agreement is obtained for the three testing configurations. This suggests that numerical simulations can be used without any modification for optimizing the generation process within conditions for emulsion foams production, i.e. 60 cm^3 within 20 min. Figure A3 presents such results for two investigated bubble sizes, showing that precursor foams exhibit approximately constant gas volume fractions ϕ_0 , i.e. $\Delta\phi_0 \lesssim 0.001$.

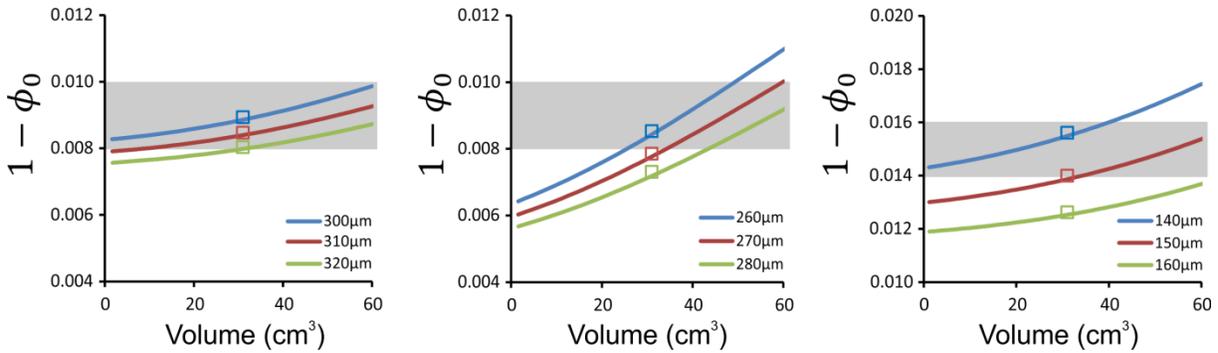


Fig. A2: Liquid volume fraction of precursor foams as delivered from the generation column within testing conditions. Shaded areas correspond to the global (averaged) liquid fraction measured over 60 cm^3 delivered by the generation column. Solid curves correspond to numerical simulations. They give the foam liquid volume fraction at the column outlet as a function of the delivered foam volume. Empty square show the average values of liquid volume fraction over the full profile. The foam production parameters are the following: (a) $Q_g = 7 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 1.2 \text{ cm}^3/\text{h}$, $\Delta t_i = 5 \text{ min}$, $Q_f = 15 \text{ cm}^3/\text{min}$. (b) $Q_g = 7 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0.5 \text{ cm}^3/\text{h}$, $\Delta t_i = 5 \text{ min}$, $Q_f = 15 \text{ cm}^3/\text{min}$. (c) $Q_g = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0.6 \text{ cm}^3/\text{h}$, $\Delta t_i = 60 \text{ min}$, $Q_f = 15 \text{ cm}^3/\text{min}$.

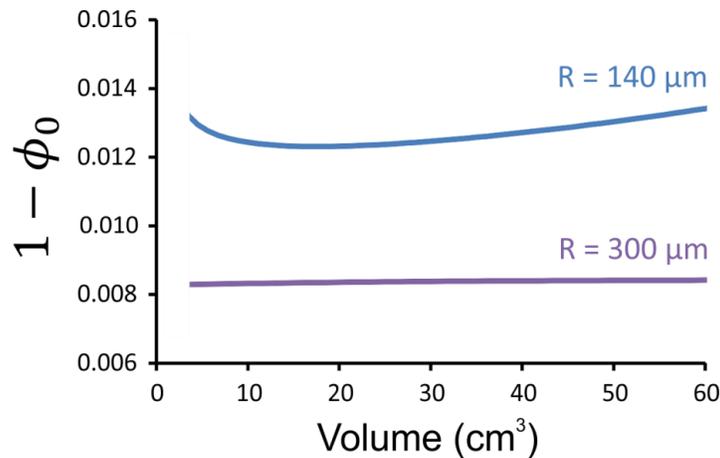


Fig. A3: Liquid volume fraction of precursor foams as delivered from the generation column within experimental conditions for the production of emulsion foams. Parameters are the following: (1) $R = 140 \mu\text{m}$, $Q_g = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0.6 \text{ cm}^3/\text{h}$ during foam generation, $\Delta t_i = 60 \text{ min}$, $Q_f = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0$ during foam delivery. (2) $R = 300 \mu\text{m}$, $Q_g = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 1.2 \text{ cm}^3/\text{h}$ during foam generation, $\Delta t_i = 60 \text{ min}$, $Q_f = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0$ during foam delivery.

Acknowledgements

We thank D. Hautemayou and C. Mézière for technical support. We gratefully acknowledge financial support from Agence Nationale de la Recherche (Grant no. ANR-13-RMNP-0003-01) and French Space Agency (convention CNES/70980). We thank X. Chateau and G. Ovarlez for fruitful discussions.

III. Annexe

A. Contribution élastique des bulles

La contribution au module élastique des bulles dans les mousses de fluides complexes semble être variable d'un système à l'autre. En effet le préfacteur de la fonction utilisée pour estimer la variation du module élastique des mousses aqueuses b , $G'_b = b(\gamma/D_b)\phi(\phi - \phi_c)$, prend les valeurs suivantes : 2,8 et 1,8 selon qu'il s'agisse respectivement de mousses d'émulsion ou de mousses de grains et mousses aqueuses

Dans le paragraphe sur la mesure rhéologique de la mousse aqueuse, on a vu que la variation de fraction liquide sur la hauteur de la cuve ne changeait pas la valeur du préfacteur. Pour expliquer cette différence, on peut donc avancer que les deux systèmes sont ordonnés différemment, et que cela modifie la valeur du module élastique mesuré. La structure des mousses aqueuses et des mousses de grains percolés résulte d'une lente mise à l'équilibre par drainage tandis que la structure des mousses d'émulsion est moins ordonnée en raison de la contrainte seuil de l'émulsion qui l'empêche de drainer. Kraynik et al[31] montrent d'ailleurs pour des mousses aqueuses sèches que le module élastique est fortement anisotrope et qu'en fonction de la direction dans laquelle les mousses sont cisillées la différence de valeur du module élastique peut atteindre jusqu'à un facteur 2.

B. Unification des données

Le modèle d'élasticité $G'_{th} = G'_b + G'_{sk} + \psi$ (eq. 86) prédit les modules élastiques de plusieurs systèmes de nature différente, mousses d'émulsion, mousses de gélatine. La Figure 83 montre que le modèle s'accorde aux valeurs des modules élastiques mesurés tant qualitativement que quantitativement, et couvre quatre décades de module élastique adimensionné. Ainsi d'un point de vue rhéologique tous ces systèmes sont assimilables à des mousses avec une matrice élastique dont le nombre capillaire détermine l'importance du couplage dans le comportement élastique de la mousse.

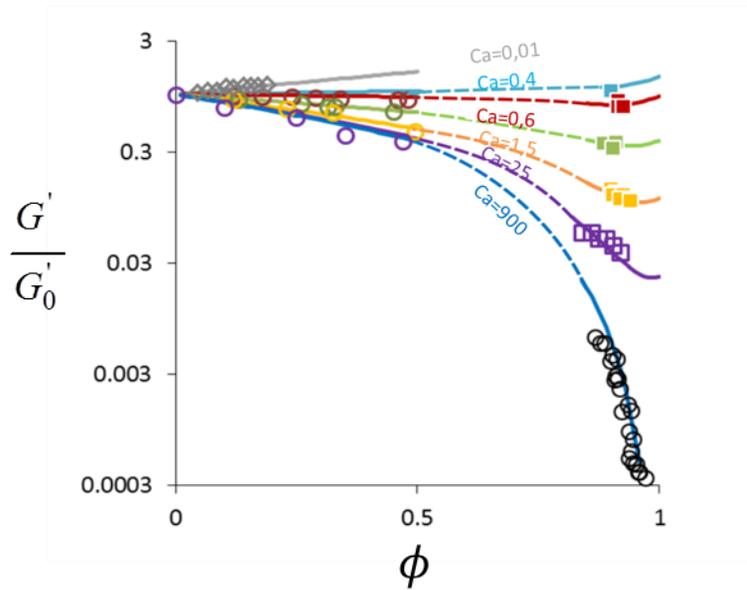


Figure 83 : Modules élastique de suspensions et mousses solides divisé par le module élastique du solide interstitiel en fonction de la fraction volumique en gaz ϕ , pour plusieurs valeurs du nombre élasto-capillaire Ca . Les carrés pleins correspondent aux mousses d'émulsion, les carrés vides correspondent aux expériences sur les mousses de gélatines de Khidas et al[110], les cercles proviennent des données de Ducloué et al sur les suspension de bulles dans des fluides à seuil.[71]. Les losanges vides correspondent aux expériences de Style et al sur les inclusions de liquides dans une matrice de solide molle[127] Les lignes continues sont tracées à l'aide de l'eq. 88 quand $\phi < 0,5$ et de l'eq. 86 et eq. 87 quand $\phi > 0,85$, les lignes en pointillé sont des guides pour les yeux.

Chapitre V. Contrainte seuil des mousses de fluides complexes

I. Introduction

Dans ce chapitre dédié aux contraintes seuil des mousses de fluides complexes, les mises en écoulement des mousses de grains et des mousses d'émulsion seront décrites, puis nous comparerons l'évolution de la contrainte seuil de ces deux systèmes. Enfin par analogie avec le module élastique linéaire des mousses de grains nous montrerons que la variation de la contrainte seuil des mousses de grains peut s'expliquer par la transition d'exclusion des grains.

II. Mise en écoulement des mousses de fluides complexes.

A. Mousse d'émulsion

Nous abordons l'étude rhéologique de la contrainte seuil des mousses d'émulsion par la mise en écoulement du matériau à taux de cisaillement faible et constant. Il apparaît alors que, à l'instar de ses deux constituants, la mousse d'émulsion est un fluide à seuil (Figure 84.c) : il s'agit d'un matériau mou, facile à déformer, dont on peut provoquer l'écoulement en appliquant une contrainte de l'ordre de la dizaine Pascal. Plus précisément, la contrainte seuil de la mousse d'émulsion τ_y varie entre 8 et 25Pa, ce qui est très comparable à la mousse aqueuse utilisée pour le mélange, dont la contrainte seuil varie entre 10 et 20Pa. Rappelons que l'émulsion, le constituant minoritaire de ce mélange, a une contrainte seuil que nous avons fait varier entre 0 et 70 Pa, ce qui se situe là encore dans le même ordre de grandeur.

L'allure des courbes d'écoulement nous apporte également une information concernant la transition liquide-solide dans ces systèmes : cette transition peut se repérer sur la courbe d'écoulement lorsque la contrainte devient constante. On observe, en premier lieu, que la déformation au seuil diffère selon qu'il s'agisse d'une émulsion $\varepsilon_y \sim 0,1$ ou d'une mousse aqueuse $\varepsilon_y \sim 0,4$. Il est d'ailleurs intéressant de constater que la présence de l'émulsion au sein de l'assemblage de bulles ne contribue pas à faire évoluer fortement la déformation ε_y par rapport à celle de la mousse aqueuse. Ceci peut sans doute s'expliquer par le fait que, comme pour la mousse aqueuse, la mise en écoulement de la mousse d'émulsion se réalise par réarrangements des bulles en interaction avec leurs voisines, dont elles sont séparées par des films minces dépourvus d'émulsion ; pour les systèmes étudiés, la présence de l'émulsion dans le réseau de bord de Plateau ne modifie pas réellement l'organisation des « contacts » entre bulles voisines, et ne produit donc pas d'effet très marqué sur la déformation au seuil.

Toutefois, en traçant la contrainte adimensionnée par la contrainte seuil (Figure 84.c), on peut mettre en évidence une évolution de la déformation seuil de la mousse d'émulsion, au-delà de la

déformation de la mousse aqueuse : lorsque la contrainte seuil de l'émulsion augmente, entre 0 et 30 Pa, la déformation seuil augmente de $\varepsilon_y \sim 0,4$ à $\varepsilon_y \sim 0,6$ environ. Ceci est cohérent avec l'analyse précédente : la mise en écoulement de la mousse d'émulsion nécessite, en plus de la contrainte associée à l'écoulement de la mousse aqueuse, un surcroît de contrainte associée à la mise en écoulement du fluide à seuil interstitiel, ce qui se traduit par une elongation plus importante des bulles. Cette analyse semble être confirmée par la superposition des courbes $\tau/\tau_y = f(\varepsilon/\varepsilon_y)$ sur la Figure 84.d.

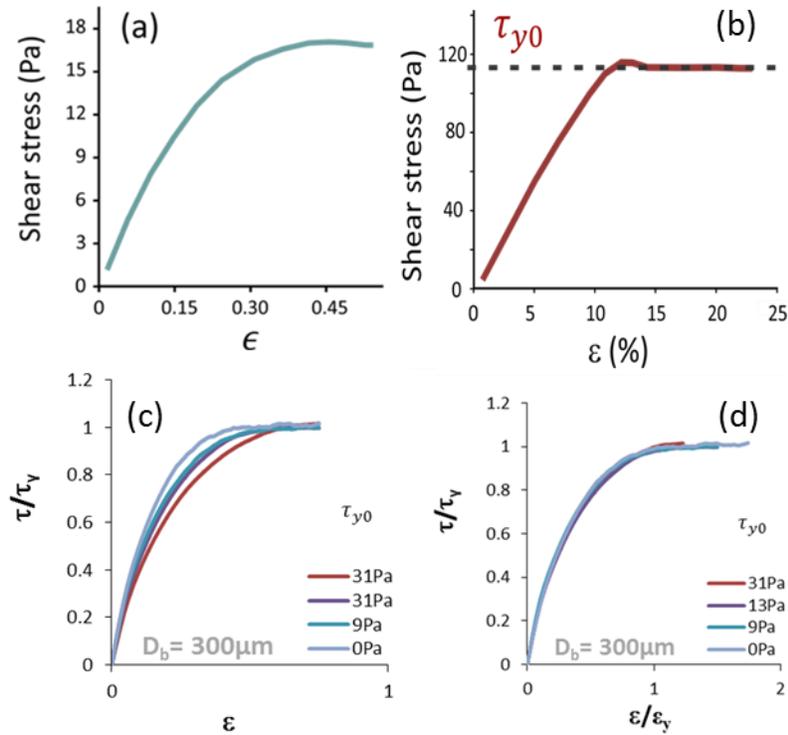


Figure 84 : (a) Mousse aqueuse $\phi \sim 0.99$ (b) Emulsion $\Phi_h \sim 0.9$ (c-d) contrainte seuil adimensionnée en fonction respectivement de la déformation et de la déformation adimensionnée pour des mousses d'émulsion $D_b = 300 \mu\text{m}$ avec $0,88 < \phi < 0,91$

B. Mousses de suspension

Les mousses de grains sont, comme les mousses d'émulsion, des fluides à seuil mou. Elles s'écoulent sous de faibles contraintes de l'ordre la dizaine de Pascal, leur contrainte seuil est du même ordre de grandeur de celle de la mousse aqueuse

On remarque sur la Figure 85 que la forme des courbes d'écoulement des mousses de grains diffère de celle des mousses aqueuses et des mousses d'émulsion. La présence d'un overshoot est observable pour les mousses possédant un épais squelette granulaire, autrement dit pour les mousses avec $\lambda \leq 1$ et

pour des concentrations volumique de particules supérieures à 0,03. D'ailleurs plus les particules sont grosses, plus il est difficile d'obtenir un épais squelette granulaire. Cela explique que l'overshoot soit observable pour des fractions volumiques de particules plus faibles lorsque les particules sont plus petites (pour les mousses de grains avec des particules de 20 μm un overshoot est observable à partir de $\phi_p = 0,04$ ce qui n'est pas le cas pour des particules de 40 μm). La présence de l'overshoot est à rapprocher des tests d'Abdoulaye Fall et al sur les milieux granulaires[135] (Figure 86). En effet, lorsque le milieu granulaire déformé est dense, il est nécessaire d'apporter un surcroit de pression pour forcer l'écoulement des grains. Cependant il faut rester prudent sur cette analogie, car il est difficile de définir la fraction d'empilement des grains dans le réseau de la mousse et plus encore leurs états lache ou dense.

La Figure 85 montre qu'il n'est pas nécessaire d'adimensionner la déformation par la déformation seuil pour que les courbes d'écoulement se superposent. La déformation seuil n'est pas affectée par la présence de grains, contrairement à la mousse d'émulsion.

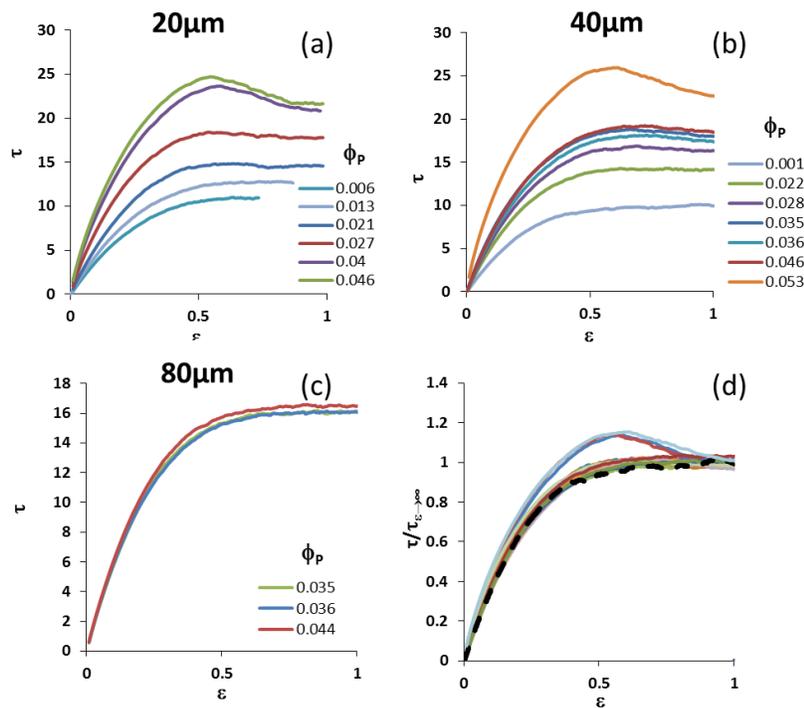


Figure 85: (a-c) Courbes d'écoulement de mousses de grains pour différentes taille de grains et différentes fraction de grains (d) ensemble des courbes d'écoulement déjà présenté adimensionné par la valeur de la contrainte lors du plateau. En pointillé, courbe d'écoulement adimensionnée d'une mousse aqueuse.

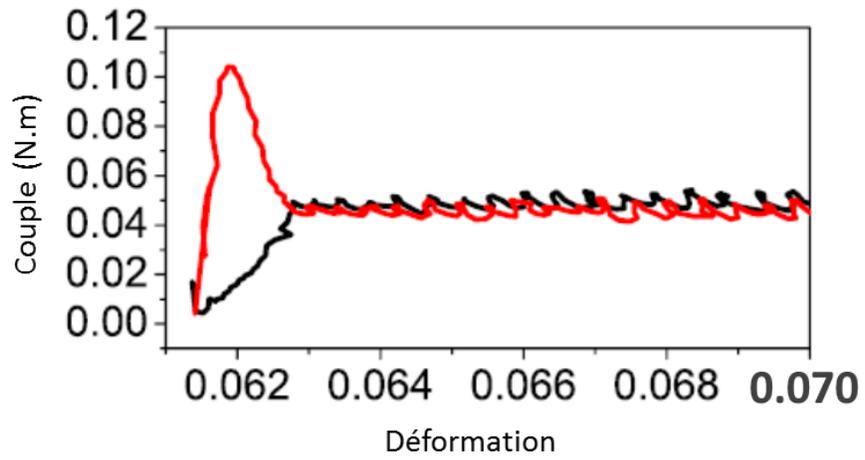


Figure 86 : Résultats des tests de cisaillement sur milieu granulaire confiné[135]. En rouge lorsque le milieu granulaire est dense, en noir lorsqu'il est lâche.

III. Article sur la contrainte seuil des mousses de fluides complexes

Yielding of complex liquid foams

F. Gorlier¹, Y. Khidas² and O. Pitois¹

¹ *Université Paris Est, Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS – École des Ponts ParisTech – IFSTTAR
cité Descartes, 2 allée Kepler, 77420 Champs-sur-Marne, France.*

francois.gorlier@ifsttar.fr ; olivier.pitois@ifsttar.fr

² *Université Paris Est, Laboratoire Navier, UMR 8205 CNRS – École des Ponts ParisTech – IFSTTAR
5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.*

yacine.khidas@u-pem.fr

Abstract:

Foamy complex matter is increasingly encountered in various application fields. Whereas final functional properties of hardened foams have been widely investigated, rheology of complex foamy materials has received less attention. Here we consider two different types of complex matter to be mixed with aqueous foam and we investigate the resulting yield stress, which is known to control both static and flow properties of foams: (1) concentrated emulsion possessing intrinsic yield stress properties, and (2) granular suspensions which are known to exhibit particle size effects when incorporated into foam. Yield stress of emulsion foams is found to be governed by the plastic capillary number and the volume fraction of interstitial emulsion. Foams made with small solid particles reveal granular packings confined between foam bubbles and the resulting yield stress is shown also to be governed by the plastic capillary number, here based on Mohr-Coulomb criterion applied to the interstitial granular material. Yield stress of foams made with large particles is well-described by theory developed from micro-mechanics of particle-loaded yield stress materials, suggesting that for such size ratios foam can be considered as continuous matrix. Within the range of intermediate size ratio values the normalized foam yield stress undergoes an exponential decay that seems to be related to the number of bubbles separating neighboring particle

1. Introduction

Aerated materials are widely encountered as products from various industries. Polymer foams, such as polystyrene or polyurethane foams, are emblematic examples showing unique properties that have been proved to be useful for numerous applications. In the context of construction materials, cement foam exemplifies very well the optimization work that must be performed for reconciling lightness and mechanical strength[121]. Whereas final functional properties of those foams have been widely investigated in relation with the microstructure arising from the organization of bubbles and solid

matrix in the material[107], rheology of fresh foamy materials has received less attention, except for the case of simple aqueous foams[4]. However, development of new aerated materials involves mixing aqueous foam with intrinsically complex matter. Numerous examples are found in various application fields, such as foods, paints, cosmetics, construction materials: whipped creams[129], aerated slurries such as cement[121], geopolymer[130] or plaster[131] fresh pastes, colloidal suspension foams[52], [54], [98]–[102], granular suspension foams[14]–[21], emulsion foams[22]–[137], ... In fact, little is known about rheology of complex liquid foams while such knowledge is crucial for applications. Yield stress properties allow the material to sustain external forces and to keep its initial shape in the gravity field[71], [73], [104]. For example, thickness of material layer that can be deposited on vertical substrates is directly related to the material yield stress and effective material density. Obviously, taking advantage of such interesting mechanical properties requires understanding the yield stress of foamy materials. This is also the case for filling of molds for example, where appropriate workability is needed, which involves to understand the rheology of those fresh foamy materials, starting from the yield stress value which is known to govern foam flows at small and moderate shear rates[4].

Recent findings have considerably increased our knowledge on elasticity of complex foams. Cohen-Addad et al.[59] have shown that adding a tiny amount of non-colloidal particles in aqueous foams can enhance drastically their elastic modulus. Gorlier et al. [20][28] have revealed the existence of a critical particle-to-bubble size ratio triggering a sharp transition between two well-defined elasticity regimes: for small size ratios, the behavior is governed by mechanical properties of the solid grains, which have been proved to pack in the shape of a foam-embedded granular skeleton. In contrast, bubbles elasticity prevails in the second regime, where isolated large particles contribute only weakly to the rheological behavior of the foamed material. Gorlier et al[136] have shown that the elastic modulus of emulsion foams is governed by two parameters, namely the gas volume fraction and the elasto-capillary number, defined as the ratio of the emulsion modulus with the bubble capillary pressure. In this paper we investigate the yield stress properties of complex foams. We consider two different types of complex matter to be mixed with aqueous foam: (1) concentrated emulsion possessing intrinsic yield stress properties, and (2) granular suspensions which are known to exhibit particle size effects when incorporated into foam. As shown in the following, although different by nature, results obtained for those two systems allow drawing some general rheological behavior for complex liquid foams.

2. Materials and methods

Complex foams are prepared by mixing precursor aqueous foam and complex fluid, i.e. concentrated emulsion or granular suspension.

a) Preparation of precursor foams

Precursor foams are aqueous foams with well-controlled bubble size and gas volume fraction. Foaming liquid (distilled water 70% w/w, glycerol 30% w/w, and trimethyl(tetradecyl)azanium bromide at a concentration 5 g.L⁻¹) and perfluorohexane-saturated nitrogen are pushed through a T-junction allowing controlling bubble size by adjusting the flow rate of each fluid (see Figure 87a). Several bubble sizes R were obtained within the range 150-400 μm , with a polydispersity $\Delta R/R \approx \pm 5\%$. Produced bubbles are collected in a glass column and gas fraction is set to an approximately constant value ϕ_0 over the foam column by imbibition from the top with foaming solution. As shown in the following, producing emulsion foams requires ϕ_0 to be known as accurately as possible. From careful work on the reproducibility of foaming and drainage conditions in the column (see appendix), we were able to define a target value $\phi_0 \pm \Delta\phi_0$ with $\Delta\phi_0 = 0.001$ and ϕ_0 ranging from 0.985 to 0.995.

b) Granular suspensions

We prepared suspensions of polystyrene beads, with particle volume fraction chosen within the range $\phi_p^0 = 0.05\text{-}0.55$ and a monodisperse particle size $d_p \in [10, 20, 40, 80, 140, 250, 500] \mu\text{m}$. Note that foam and suspension share the same continuous phase, which is composed of distilled water 70% w/w and glycerol 30% w/w, and TTAB (trimethyl(tetradecyl)azanium bromide) at a concentration 5 g.L⁻¹. Shear viscosity and density of that solution have been measured to be equal to 1.7 mPa.s and 1050 kg.m⁻³ respectively. The surface tension of the solution in contact with air has been measured to be equal to 38 mN.m⁻¹. The density of polystyrene beads is 1050 kg.m⁻³ so that the latter are not subjected to sedimentation in the suspending liquid.

Additional experiments were performed with glass particles of diameter $d_p = 3200 \mu\text{m}$. In such cases, the dry particles were spread by hand in foam.

c) Concentrated emulsions

We use a concentrated oil-in-water mother emulsion which has been produced in advance using a Couette emulsifier. The oil is a silicon oil (V350, Chimie Plus) and the continuous phase is almost the same as for the precursor foam: distilled water 50% w/w, glycerol 50% w/w, and trimethyl(tetradecyl)azanium bromide at a concentration 30 g.L⁻¹. The oil volume fraction is $\phi_{oil}^0 = 0.85$ and the radius of the oil droplets measured by laser granulometry is around 1 to 2 μm (the polydispersity is around 20%). Note also that the oil/water/surfactant system chosen for this study is known to produce very stable mixtures of foam and emulsion[53], [71]–[73].

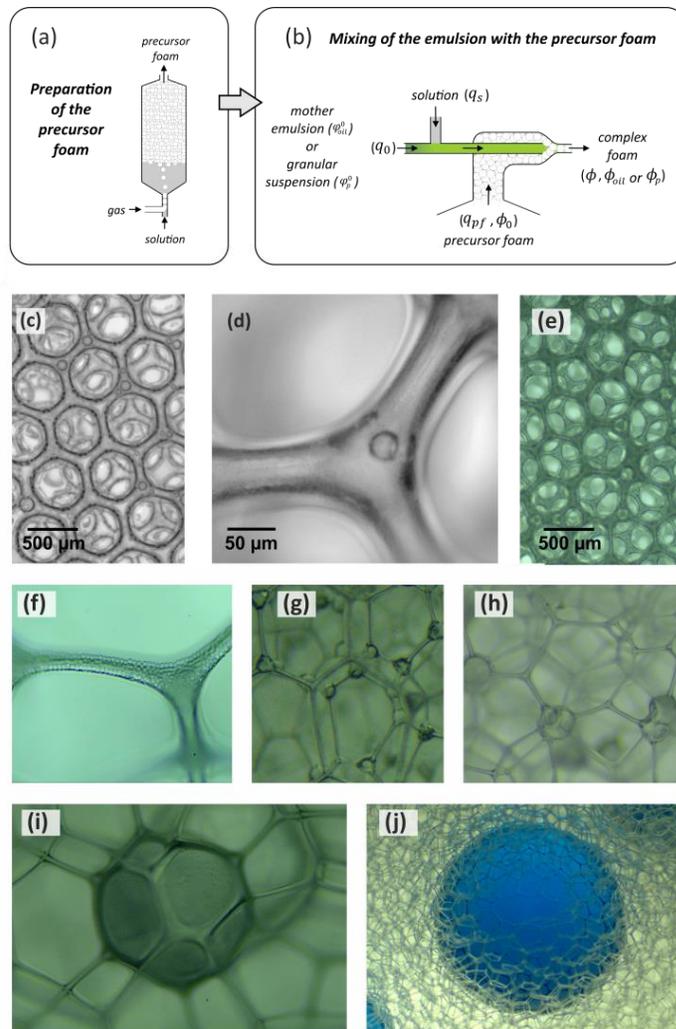


Figure 87: Elaboration of liquid complex foams. (a) Precursor aqueous foam is generated and stabilized in a glass column. (b) Then foam is pushed toward a device where it is mixed with concentrated emulsion or granular suspension. Note that the mixed emulsion results from the dilution of a mother emulsion with (foaming) solution. Controlling the entry flow rates allows tuning the volume fractions of the constituents in the produced foam. (c) Image of emulsion foam. (d) Magnification on the structure of emulsion foams showing the ‘granular’ aspect of Plateau borders due to interstitial emulsion. Note that foam films are transparent and do not contain emulsion droplets. (e) Image of a foam made with granular suspension. (f-j) Images showing the geometrical configuration of solid particles with different sizes incorporated in liquid foams: 20 μm (f), 80 μm (g), 140 μm (h), 500 μm (i), 3200 μm (j).

d) Mixing

Precursor foam and emulsion/suspension are mixed in a continuous process thanks to a mixing device based on flow-focusing method (see Figure 87). The mixing device allows tuning the flow rates of both the foam (q_{pf}^*) and the emulsion/suspension (q_0), as well as introducing additional foaming

solution (at a flow rate q_s) in order to dilute the mother emulsion if necessary. This allows tuning the volume fractions of gas and oil or particles in the produced complex foam: $\phi^* = q_{pf}^* \phi_0 / (q_{pf}^* + q_0 + q_s)$ and $\phi_{oil}^* = q_0 \phi_{oil}^0 / (q_0 + q_{pf}^* + q_s)$ or $\phi_p^* = q_0 \phi_p^0 / (q_0 + q_{pf}^* + q_s)$ respectively. Note that bubble size of the precursor foam is conserved during the mixing step.

For emulsions, the efficiency of the in-line dilution process has been checked separately by measuring the yield stress τ_{y0} of resulting diluted emulsions as a function of oil volume fraction ϕ_{oil} . In fact we prepared three mother emulsions, and for each one the curve $\tau_{y0}(\phi_{oil})$ was determined. Typical example is plotted in Figure 88a, showing that $\tau_{y0}(\phi_{oil})$ curves can be described by the relationship $\tau_{y0} = t(\phi_{oil} - \phi_{oil}^c)^2$, where t and ϕ_{oil}^c are close to 2000 Pa and 0.63 respectively, which is fully consistent with previous results[28]. The device produces emulsion foams with target values for gas volume fraction ϕ^* and oil volume fraction ϕ_{oil}^* . According to parameters defined above, the yield stress of the interstitial material is $\tau_{y0}^* = t(\phi_{oil}^* - \phi_{oil}^c)^2$ where $\phi_{oil}^* = \phi_{oil}^0 / (1 - \phi^*) = q_0 \phi_{oil}^0 / (q_0 + (1 - \phi_0) q_{pf}^* + q_s)$ is the oil volume fraction in the interstitial volume of the foam (between bubbles). Note that during the dilution/mixing step, liquid flow rates q_0 and q_s are imposed, but the flow rate q_{pf}^* is subjected to gas compressibility effects. In order to evaluate and to account for such induced deviations with respect to target values, we measured the actual value of the gas volume fraction in emulsion foams, $\phi = 1 - \rho / \langle \rho_{em} \rangle$, where ρ is the density of the sample deduced from weight measurements, and $\langle \rho_{em} \rangle = 1.005$ is the median value of density for the mixed emulsions (densities of oil and water/glycerol solutions are 0.97 and 1.13 (for 50/50) or 1.08 (for 70/30) respectively). From ϕ we determine the actual value $q_{pf} = (q_0 + q_s) \phi / (\phi_0 - \phi)$ as well as the resulting oil volume fraction $\phi_{oil} = q_0 \phi_{oil}^0 / (q_0 + (1 - \phi_0) q_{pf} + q_s)$. Following such a method induced the following maximum relative errors: $\Delta \phi_{oil} / \phi_{oil} \approx \pm 3\%$, $\Delta \tau_{y0} / \tau_{y0} \approx \Delta \tau_y / \tau_y \approx 25\%$ and $\Delta \phi / \phi \approx \pm 1\%$. Note that emulsion foams were not subjected to drainage. Four bubble sizes were chosen: $R = 150, 270, 300$ and $400 \mu\text{m}$.

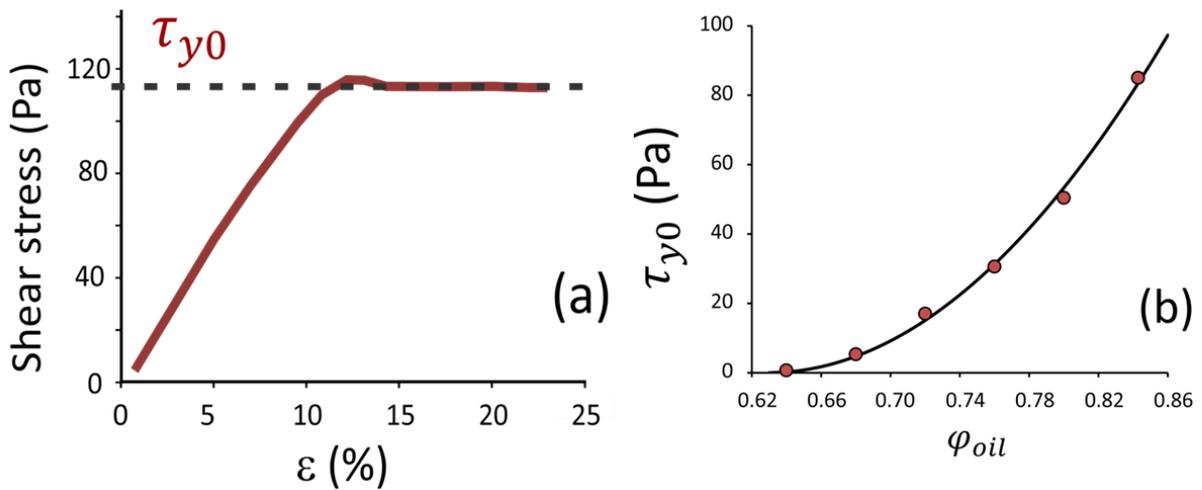


Figure 88: (a) Typical flow curve obtained at a small shear rate ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{s}^{-1}$) for concentrated oil-in-water emulsion. After the elastic regime observed at small strain ($\epsilon \lesssim 10\%$), the material yields and the shear stress reaches a stationary value

corresponding to the yield stress τ_{y0} . (b) Oil-in-water emulsions we used are characterized by a clear relation between shear yield stress τ_{y0} and oil volume fraction φ_{oil} . Such a relation, which can be described by $\tau_{y0} = t(\varphi_{oil} - \varphi_{oil}^c)^2$, is used to control the shear modulus of the interstitial emulsion through tuning of its oil concentration. Typical values for t and φ_{oil}^c are 2000 Pa and 0.63 respectively.

In contrast, when poured into the measurement cell, particle-loaded foams were found to drain: both liquid and particles can flow down through the bubble assembly. It has been shown in a previous work[51] that this flow, as well as the final equilibrium state, i.e. the final gas fraction ϕ and the final particle volume fraction ϕ_p , are governed by the initial gas fraction ϕ^* , the particle-to-bubble size ratio d_p/D_b and the initial particle volume fraction within the interstitial suspension $\varphi_p^* = \phi_p^*/(1 - \phi^*)$. Therefore, for each particle size, a significant number of samples with different parameters ϕ^* and φ_p^* have been prepared in order to obtain drained samples with different parameters ϕ and ϕ_p . Note that due to limitations of the generation method we were not able to produce the most concentrated systems for all the particle sizes. Parameters ϕ and ϕ_p are measured thanks to a second cell (height = 7 cm and diameter = 26mm) also filled during the generation step. The bottom of this cell is a piston allowing for the particle-loaded foam to be partially pushed out after drainage. This setup allows sampling the foam along its height and the particle fraction profile is measured as follows: each sampled volume is first weighted and then rinsed several times with ethanol in order to break the foam and to remove glycerol (each time centrifugation is performed for separating the particles from the liquid). Finally, the collected particle/ethanol mixture is let for drying (twelve hours at 60°C) and the resulting dried particles are weighted. For all the particle sizes, vertical profiles for particle volume fraction showed very good homogeneity of the samples for high particle loadings, i.e. $\langle \phi_p \rangle \geq 0.02$. For $\langle \phi_p \rangle \leq 0.01$, very good homogeneity was obtained for the large particle sizes, i.e. $d_p \geq 40 \mu\text{m}$, and samples with smaller particle sizes showed reasonable homogeneity, i.e. $0.7 \leq \Delta\phi_p / \langle \phi_p \rangle \leq 1.3$. For granular suspension foams, only one bubble size was chosen: $R = 225 \mu\text{m}$.

In order to investigate systems characterized by larger particle-to-bubble size ratio, we turn to another approach for elaborating foams loaded with glass particles of diameter $d_p = 3200 \mu\text{m}$. Precursor foam is continuously poured into the rheometry cell and the dry particles are spread by hand during the filling process, ensuring homogeneity as far as possible. Note that (1) the significant yield stress of the precursor foam ($\approx 10 \text{ Pa}$) prevented particles settling; (2) the yield stress of the precursor foam will be used as the reference yield stress for nondimensionalization purpose. We focused on systems with particle volume fractions equal to 0.025 and 0.05.

Images of foams made with emulsion or granular suspension are presented in Figure 87. Interstitial emulsion can be considered as a continuous material, whereas smallest solid grains are distinguished at the scale of the interstitial network. Larger particles are trapped at the nodes formed by the foam network, and the largest particles seem to be embedded in aqueous foam.

e) Rheometry

Produced foams are continuously poured into the measurement cell (cup geometry: height = 7 cm and diameter = 37mm). After this filling step, a six-bladed vane tool (height = 6 cm and diameter = 25mm) is inserted into the foam cell.

For emulsion foams, the rheology measurement procedure starts just after the filling step (Malvern kinexus ultra+): the static yield stress is measured by initiating flow from rest at a small and constant imposed shear rate $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

As particle-loaded foams drain, the measurement procedure is delayed in order to study only fully drained samples. The evolution of the sample is followed by measuring the shear elastic modulus through oscillatory rheometry with a strain of 10^{-3} at 1Hz. After a transient regime, all samples were found to reach a constant value of the shear modulus. Therefore, rheology measurement starts only from that time, following a procedure similar as the one described for emulsion foams.

Note that (i) to avoid slippage on the cell wall as the shear stress is applied, the cell surface has been striated to jam the bubbles; (ii) the minimal gap in the vane-cup geometry represents more than 8 bubble diameters; (iii) the presence of perfluorohexane inside bubbles strongly reduces the foam ripening rate[84] which allows aging effects to be ignored over the time scale of measurements.

3. Results

A first outlook of the rheological behavior of complex foams is presented in Figure 89, showing typical examples for flow curves of aqueous foam, emulsion foam and granular foam. Yielding of aqueous foam occurs for significant shear strain, i.e. $\epsilon \approx 0.4$, following the elastic regime that characterizes bubble assemblies. Emulsion foams show similar yielding behavior. Note that increasing the yield stress of the interstitial emulsion increases the yield stress of emulsion foams, all the other parameters being equal. Flow curves of foams made with granular suspensions are significantly influenced by particle size: decreasing the particle size increases the yield stress. Moreover, small particles (i.e. $20 \mu\text{m}$) induce a drastic evolution of the flow curve with respect to foams loaded with larger particles: an overshoot appears at the onset of yielding and the yield strain decreases significantly.

In Figure 90, we show how the yield stress τ_y of emulsion foams evolves as one control parameter varies. τ_y is shown to increase as a function of τ_{y0} , but the magnitude of the increase clearly depends on bubble size and gas volume fraction (Figure 90). The effect of bubble size is in qualitative agreement with behavior expected for aqueous foams: τ_y decreases as a function of R (Figure 90). Note however that the relation $\tau_y \sim \gamma/R$ is not observed for emulsion foams, which suggests coupling effects between control parameters. This is observed in Figure 90c also, where τ_y decreases as a function of gas fraction, which contrasts with the behavior of simple liquid foams[97].

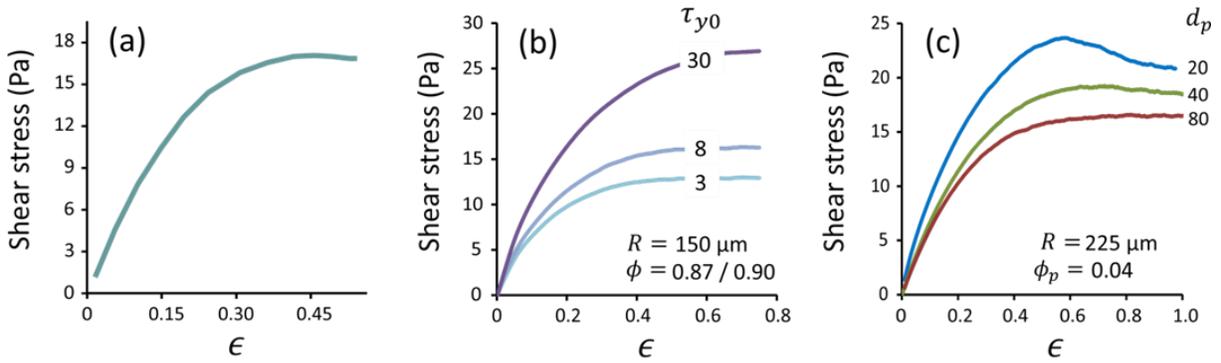


Figure 89: Flow curves obtained at a small shear rate ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). (a) Aqueous foam ($R = 150 \mu\text{m}$, $\phi \approx 0.97$). (b) Emulsion foams for several values of τ_{y0} , the yield stress of the interstitial emulsion. Bubble size and gas volume fraction are set. (c) Foams made with granular suspension for several values of particle size. Bubble size and particle volume fraction are set.

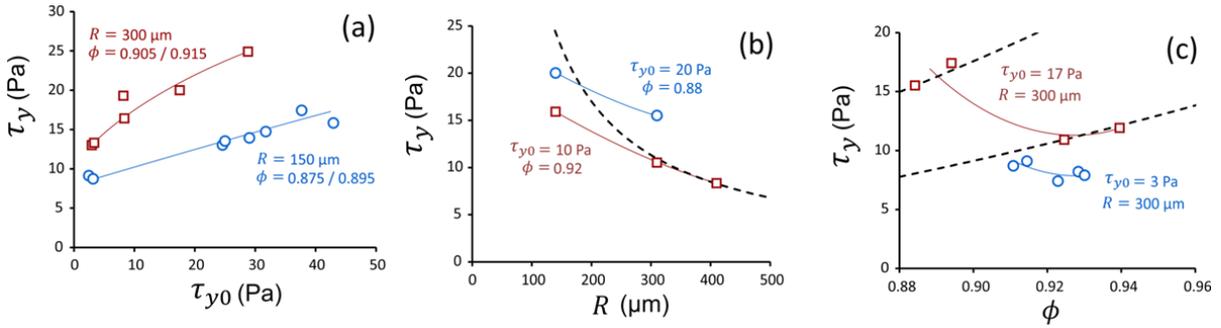


Figure 90: Yield stress of emulsion foams. (a) Yield stress as a function of τ_{y0} , the yield stress of the interstitial emulsion, for two sets of parameters R and ϕ . (b) Yield stress as a function of bubble size for two sets of parameters τ_{y0} and ϕ . Dashed line corresponds to the expected behavior for simple liquid foams, i.e. $\tau_y \propto \gamma/R$. (c) Yield stress as a function of gas volume fraction for two sets of parameters τ_{y0} and R . Dashed lines correspond to the expected behavior for simple liquid foams, i.e. $\tau_y \propto (\phi - \phi_c)^2$.

Results for the yield stress of foams made with granular suspensions are presented in Figure 91 as a function of gas volume fraction. The effect of particle size, i.e. τ_y increases as d_p decreases, is observed for all the investigated gas volume fractions.

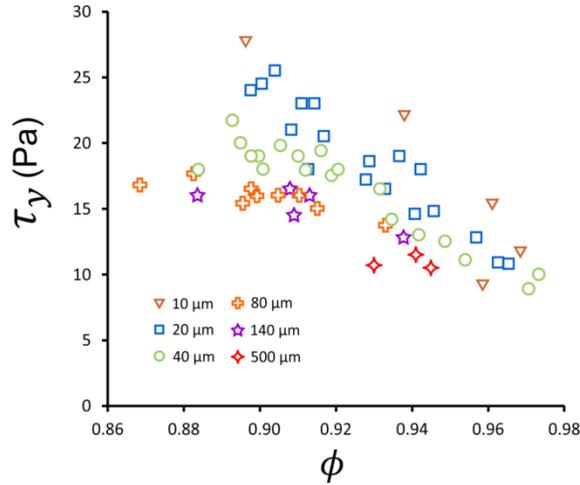


Figure 91: Yield stress of foams made with granular suspension as a function of gas volume fraction, for several values of particle size. Bubble size is $R = 225 \mu\text{m}$

4. Discussion

In the following, we will consider the reduced yield stress $\tau_y(\phi_y)/\tau_y(0)$, where $\tau_y(0)$ is the yield stress of the corresponding aqueous foam, i.e. the foam with same bubble size and same gas volume fraction. The latter can be estimated by the following relationship[97]: $\tau_y(0) = b(\gamma/R)(\phi - \phi_c)^2$. As we measured $\tau_y \approx 10 \text{ Pa}$ for the drained particle-free foam (with $R = 225 \mu\text{m}$), which is characterized by $\phi_{eq} \approx 0.97$, chosen parameters are $b \approx 0.6$ and $\phi_c \approx 0.64$, the volume fraction corresponding to the random close packing of spheres. We have introduced the parameter ϕ_y , the volume fraction of yield stress material in foam.

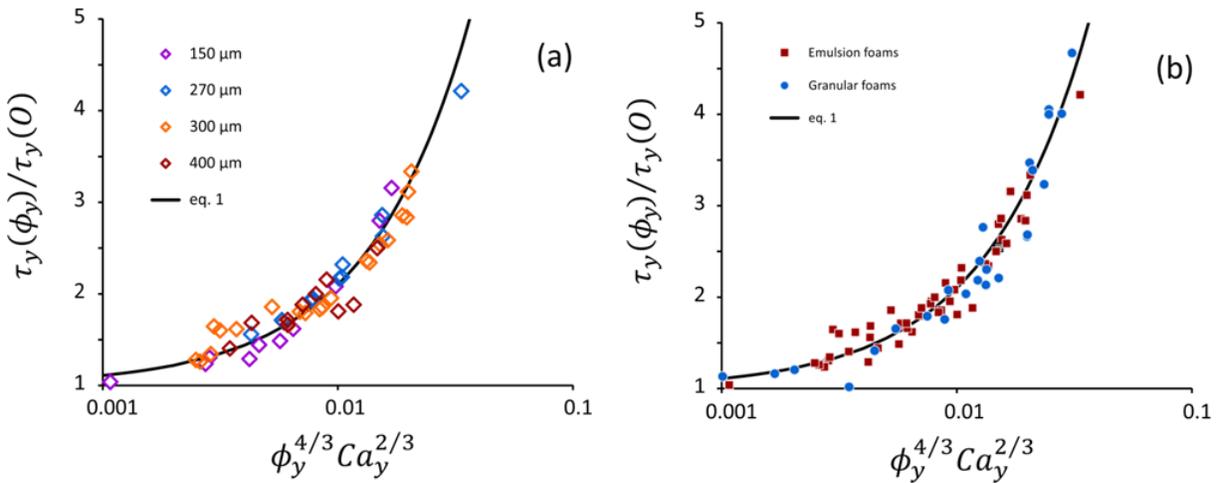


Figure 92: Yield stress of complex liquid foams divided by yield of the corresponding aqueous foam (i.e. same bubble size and same gas volume fraction, estimated by the following relationship: $\tau_y(0) = 0.6(\gamma/R)(\phi - 0.64)^2$) as a function of $\phi_y^{4/3} Ca_y^{2/3}$, where ϕ_y is the volume fraction of yield stress material in foam, and $Ca_y = \tau_{y0}R/\gamma$ is the plastic capillary number.

Solid lines represent the eq. 90. (a) Emulsion foams with several bubble sizes. (b) Emulsion foams – all data presented in (a) – and foams made from granular suspensions (particles of diameter 10 and 20 μm).

Results have clearly shown that the yield stress of emulsion foams depends on coupled effects of bubble size R , emulsion amount $\phi_y = 1 - \phi$, and emulsion yield stress τ_{y0} . Those parameters can be used to form the *plastic capillary number* [72], [73], [104], $Ca_y = \tau_{y0}R/\gamma$, and we seek for a functional form $\phi_y^\alpha Ca_y^\beta$ for describing our data. As shown in Figure 92a, a single curve can be obtained in plotting $\tau_y(\phi_y)/\tau_y(0)$ as a function of $\phi_y^\alpha Ca_y^\beta$ with $\alpha = 4/3$ and $\beta = 2/3$. Those exponents can be partially understood: for a given bubble size, the effect of interstitial material is expected to increase as ϕ_y and τ_{y0} increase; for a given yield stress fluid as interstitial material, its effect is expected to increase as bubble capillary pressure decreases. Obviously, quantitative understanding of α and β would deserve a dedicated theoretical analysis, which is far beyond the scope of the present paper. This scaling allows for the reduced yield stress to be expressed as a function of control parameters (see Figure 92):

$$f_1 \equiv \frac{\tau_y(\phi_y)}{\tau_y(0)} = 1 + c\phi_y^{4/3}Ca_y^{2/3} \quad \text{eq. 90}$$

with $c = 110$. Within the range of investigated parameters, eq. 90 gives the strengthening effect of interstitial matter possessing yield stress properties, with respect to yield stress of the corresponding aqueous foam. It is worth noting that eq. 90 is expected to be useful for every foam made with yield stress material, as soon as the latter can be considered as continuous matter confined in the interstitial foam network. This situation is expected to correspond also to foams made from granular suspensions of small particles. For our system, this is indeed the case for particles of diameter equal to 10 and 20 μm , as shown in Figure 87e-f. Using eq. 90 with such a system means attributing a yield stress value for bulk granular matter confined between bubbles. Granular matter is expected to exhibit yield stress properties for volume fractions close to the packing volume fraction ϕ_c [138], which suggests to evaluate the volume fraction of interstitial granular yield stress material by $\phi_y \approx \phi_p/\phi_c$. In Figure 92, both emulsion foams and granular foams show the same curve as $\tau_y(\phi_y)/\tau_y(0)$ is plotted as a function of $\phi_y^{4/3}Ca_y^{2/3}$, assuming $\tau_{y0} = 120$ Pa for granular foams. Can we justify such a value? Yielding of bulk granular matter is well-described by the Mohr-Coulomb criterion: $\tau_y = \mu P$, where P is the confinement pressure exerted on the grains and μ is the so-called internal friction angle. On one hand, such a confinement pressure is provided in foamy systems by bubbles interface pushing on packed particles. This quantity depends on experimental conditions. In our system, liquid is free to drain within the packed particles, so that the confinement pressure P is set by hydrostatic pressure: $P \approx \rho g \bar{H} \sim 400$ Pa. On the other hand, internal friction angle depends on particle shape and particle volume fraction. For sphere packings, the accepted value is $\mu \approx 0.3$ [135], [139]. Under pressure conditions imposed by bubbles, yielding of granular packings is expected to occur for shear stress value equal to $\tau_{y0} \approx 0.3 \times 400 \approx 130$ Pa, which is in very good agreement with the value deduced from Figure 92b. Therefore, packed small solid particles and continuous yield stress material induce similar strengthening of foam yield stress. It is interesting to note that such a small confinement pressure was however found to induce extremely large values for bulk

elasticity of the granular skeleton [115][137], i.e. $G_0 \approx 150$ kPa. Note also that the overshoot behavior is also a feature of sheared dense granular matter[140].

Obviously, description proposed for small particles confined within the channel network of foams is not appropriate for large particles. On the other hand, theory exists for yield stress of large inclusions embedded in yield stress matrix[60], [141], [142]. In such a case, the reduced yield stress $\tau_y(\phi_p)/\tau_y(0)$ is expected to be estimated from the reduced elastic modulus through the relationship[141]:

$$\frac{\tau_y(\phi_p)}{\tau_y(0)} = \left((1 - \phi_p) \frac{G(\phi_p)}{G(0)} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 91}$$

Strengthening effect due to solid particles embedded in matrix of elastic modulus G_{matrix} has been shown to be given by[60], [120], [142]: $G(\phi_p)/G_{matrix} = (1 - \phi_p/\phi_c)^{-2.5\phi_c}$. Applying this results to our system requires to express the bulk elastic modulus of the embedding foam[97]: $G_{matrix} = g(\gamma/R)\phi_{eq}(\phi_{eq} - \phi_c)$, where ϕ_{eq} is related to the global gas volume fraction through: $\phi = \phi_{eq}(1 - \phi_p)$. The reduced shear elastic modulus is obtained by writing $G(\phi_p)/G(0) = G(\phi_p)/G_{matrix} \times G_{matrix}/G(0)$, which can be expressed as:

$$\frac{G(\phi_p)}{G(0)} = \frac{\phi_{eq} - \phi_c}{(1 - \phi_p)(\phi_{eq}(1 - \phi_p) - \phi_c)} \left(1 - \frac{\phi_p}{\phi_c} \right)^{-2.5\phi_c} \quad \text{eq. 92}$$

Note that previous work has demonstrated the validity of eq. 92 for elasticity of foams loaded with large spherical inclusions[110][137]. According to eq. 91 and eq. 92, the reduced yield stress writes:

$$f_0 \equiv \frac{\tau_y(\phi_p)}{\tau_y(0)} = \left(\frac{\phi_{eq} - \phi_c}{\phi_{eq}(1 - \phi_p) - \phi_c} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{\phi_p}{\phi_c} \right)^{-5\phi_c/4} \quad \text{eq. 93}$$

eq. 93 is plotted in Figure 93a, showing very good agreement with data corresponding to the largest investigated particle size.

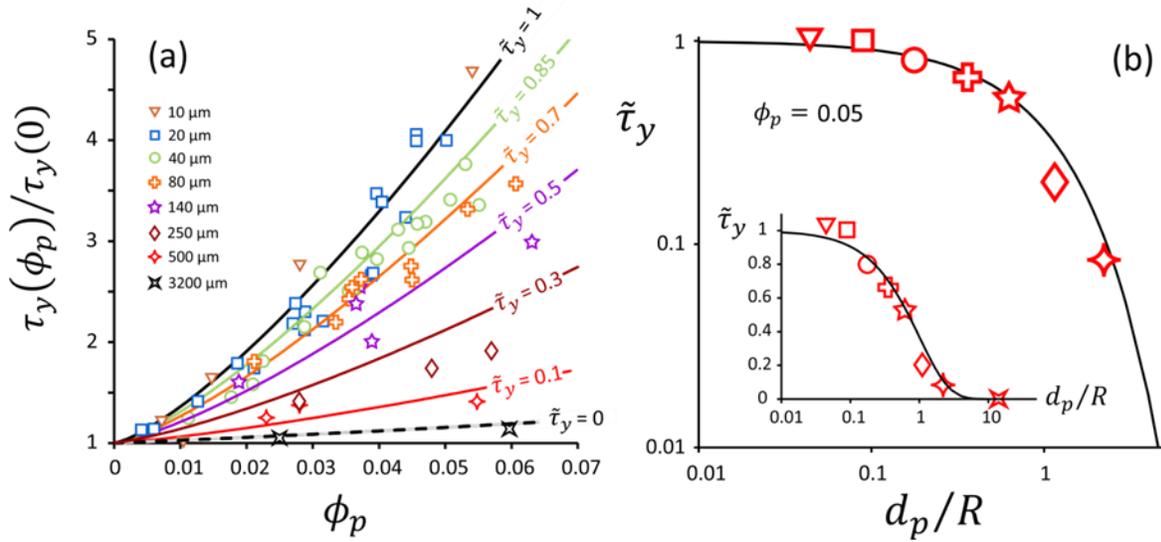


Figure 93: Foams made with granular suspensions. (a) Yield stress divided by yield of the corresponding aqueous foam (i.e. same bubble size and same gas volume fraction, estimated by the following relationship: $\tau_y(0) = 0.6(\gamma/R)(\phi - 0.64)^2$) as a function of particle volume fraction for all the investigated particle sizes. Solid lines correspond to eq. 96 with given $\tilde{\tau}_y$ values. Dashed line corresponds to eq. 93. (b) Normalized yield stress $\tilde{\tau}_y$ as a function of particle-to-bubble size ratio for particle volume fraction set to 0.05. Solid lines corresponds to $\tilde{\tau}_y = \exp(-d_p/R)$.

The reduced yield stress of particle-loaded foams is therefore bounded by eq. 90 and eq. 93. For $d_p/R \ll 1$, particles form an interstitial granular skeleton with intrinsic yield stress properties, and the foam yield stress is given by function f_1 (eq. 90). For $d_p/R \gtrsim 1$, particles are no more contained within the foam network but instead they can be considered as isolated solid inclusions embedded in foam matrix. In such a case, the foam yield stress is given by function f_0 (eq. 93). As the particle-to-bubble size ratio increases from $d_p/R \ll 1$ to $d_p/R \gtrsim 1$, a geometrical transition occurs and induces a transition in the yield stress values. This can be highlighted in considering the normalized yield stress $\tilde{\tau}_y$ which measures the magnitude of $\tau_y(\phi_p)$ with respect to both upper and lower bounds defined by eq. 90 and eq. 93, for which $\tilde{\tau}_y = 1$ and $\tilde{\tau}_y = 0$ respectively:

$$\tilde{\tau}_y = \frac{\frac{\tau_y(\phi_p)}{\tau_y(0)} - f_0}{f_1 - f_0} \quad \text{eq. 94}$$

$\tilde{\tau}_y$ is plotted in Figure 93b as a function of particle-to-bubble size ratio for given particle volume fraction. $\tilde{\tau}_y$ is shown to decrease with d_p/R , first slowly for $d_p/R \lesssim 1$, then rapidly. This behavior is well described by an exponential decay of the particle-to-bubble size ratio:

$$\tilde{\tau}_y \approx \exp(-d_p/R) \quad \text{eq. 95}$$

Note that eq. 94 and eq. 95 can be combined in order to give an estimate for yield stress of particle-loaded foams (see Figure 93a):

$$\frac{\tau_y(\phi_p)}{\tau_y(0)} \approx f_0 + (f_1 - f_0) \exp\left(-\frac{d_p}{R}\right) \quad \text{eq. 96}$$

eq. 95 refers to bubble size as the characteristic size in the transition regime. Although R is the natural size, we stress that previous work [137][63] highlighted a power law decrease for elasticity of particle-loaded foams, i.e. $\tilde{G} \sim (d_p/R)^{-3/2}$. Such a difference can be understood in considering that bubble movements involved in yielding (i.e. the so-called T1 topological events[97]) can be significantly prevented by particles. Such an effect is expected as the average distance $e = d_p((\phi_c/\phi)^{1/3} - 1)$ between neighboring particles is less than one bubble. For $\phi_p = 0.05$, particles with $R = 140 \mu\text{m}$ (i.e. $d_p/R \approx 0.5$) are separated by less than one bubble, whereas for $R = 500 \mu\text{m}$ (i.e. $d_p/R \approx 2$), particles are separated by more than one bubble. This suggests that bubbles bridging neighboring particles possess yielding properties significantly different than bulk foam bubbles. Note that the yielding behavior of such bubbles is known to be related to the Rayleigh-Plateau instability[143], which contrasts with yielding of bulk foam bubbles.

In terms of applications, present results can be used for estimating thicknesses of foamed material that can be deposited on vertical substrates. One can think about isolating foamed mortars for example. In such a case, the material thickness is $e \approx \tau_y(\phi, Ca_y)/(1 - \phi)\rho_m g$, where ρ_m is the density of the interstitial matrix. We focus on behavior described by eq. 90, i.e. for foam containing a continuous matrix with intrinsic yield stress τ_{y0} . Results are presented in Figure 94. It is shown (Figure 94a) that intrinsic yield stress of 100 Pa allows deposition of material layer with a few centimeters thick. Moreover, this thickness can be significantly increased, i.e. 10 cm, if small bubbles are used (Figure 94b). Note that if the material is composed of solid particles (cement, plaster or clay slurries), two issues have to be considered: (1) the effect of the particle-to-bubble size ratio, as described by eq. 96; (2) the effect of the confinement pressure exerted by bubbles on the particles. The latter effect remains to be understood in details.

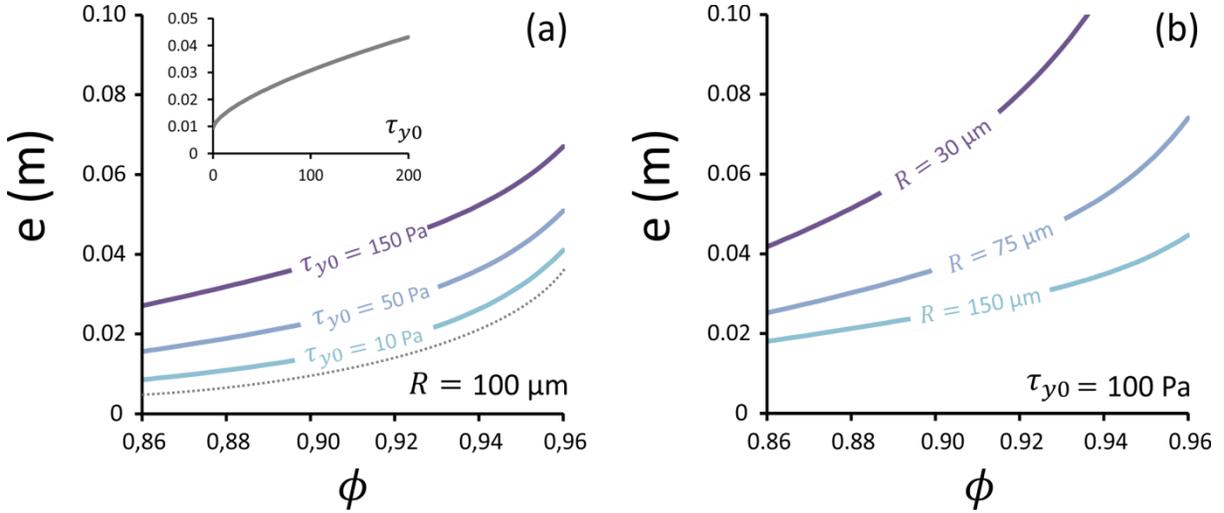


Figure 94: Thickness of complex foam layers that can be deposited and maintained in static equilibrium on vertical substrates. (a) Thickness as a function of air volume fraction for bubble size $R = 100 \mu\text{m}$ and several values for the yield stress of the interstitial matrix τ_{y0} . The dashed line corresponds to $\tau_{y0} = 0$. Inset: thickness as a function of τ_{y0} for $\phi = 0.9$. (b) Thickness as a function of air volume fraction for interstitial yield stress $\tau_{y0} = 100 \text{ Pa}$ and several bubble size values.

5. Conclusion

We investigated yield stress properties of complex liquid foams, i.e. foams made (1) with concentrated emulsion, and (2) with granular suspensions. Advanced elaboration method allowed producing systems with well-controlled parameters: bubble size R , gas volume fraction ϕ , yield stress of interstitial emulsion τ_{y0} , particle volume fraction ϕ_p and particle size d_p . The yield stress of emulsion foams was found to be governed by the plastic capillary number $Ca_y = \tau_{y0}R/\gamma$ and the volume fraction of interstitial emulsion ϕ_y . More precisely we showed that foam yield stress increases with both ϕ_y and Ca_y . Results obtained for foams made with small particles, i.e. $d_p/R < 0.1$, were successfully described by parameters ϕ_y and Ca_y , assuming an intrinsic yield stress for packed particles confined between foam bubbles. The interstitial yield stress value was shown to be fully consistent with expected yielding properties of granular materials, according to the Mohr-Coulomb criterion. Yield stress of foams made with large particles, i.e. $d_p/R \approx 10$, was found to be well-described by theory developed from micro-mechanics of particle-loaded yield stress materials, suggesting that for such size ratios foam can be considered as a continuous matrix. With respect to yield stress values obtained for both small and large size ratios, the normalized foam yield stress was found to decrease exponentially in the range of intermediate d_p/R values. Such a behavior can be interpreted through the number of bubbles separating neighboring particles. As the size ratio decreases from $d_p/R \approx 10$, this number decreases strongly down to values below unity, i.e. particles are bridged by single bubble layers which are expected to possess yielding properties significantly different than bulk foam bubbles.

Appendix

As explained in the experimental part, the success of our generation method is based on appropriate control of liquid content in the precursor foam. We address this issue through both numerical simulations of the foam production process and dedicated experiments.

We start the numerical approach by considering Darcy's law applied to aqueous foam[97]:

$$\vec{v} = \frac{k(\phi)}{\eta} \left(\rho \vec{g} + \vec{\nabla} \Pi(\phi) \right) \quad (\text{eq. A1})$$

where v is the superficial liquid velocity, i.e. liquid flow rate divided by the cross-section area of the foam column $S = 5 \text{ cm}^2$, $k(\phi)$ and $\Pi(\phi)$ are respectively the foam permeability and the foam osmotic pressure. Using the continuity equation, $-\partial\phi/\partial t + \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$, one obtains the so-called drainage equation:

$$-\frac{\partial\phi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{k(\phi)}{\eta} \left(\rho \vec{g} + \vec{\nabla} \Pi(\phi) \right) \right] = 0 \quad (\text{eq. A2})$$

Expressions for $k(\phi)$ and $\Pi(\phi)$ are given by[19], [134]:

$$k(\phi) \simeq \frac{R^2 \phi^{3/2}}{425(1-2.7\phi+2.2\phi^2)^2} \quad (\text{eq. A3})$$

$$\Pi(\phi) \simeq 7.3 \frac{\gamma}{R} \frac{(0.74-\phi)^2}{\phi^{1/2}} \quad (\text{eq. A4})$$

Equation A2 is solved by the finite difference method (FDM). The following boundary conditions are used: $\phi(0) = 0.74$ (monodisperse ordered – CFC – foam) and $d\Pi/dz = 0$ at $z = 0$ (bottom of the column), $v_i = Q_i/S$ is the liquid velocity imposed at the top of the foam for simulating the imbibition process.

The foam production is composed of three parts. (1) Generation step. A foam volume V_f , or equivalently a foam height $h_f = V_f/S$, is generated at a gas flow rate Q_g : a foam slice of thickness $\Delta z \simeq 10R$, i.e. $\Delta z \simeq h_f/100$, is inserted at foam bottom at each time interval $\Delta t = \Delta z S / Q_g$, i.e. existing foam slices are shifted upward from a distance equal to Δz . Gas volume fraction of the inserted foam slice is $\phi(0) = 0.74$. During Δt , foam is draining, involving a net liquid flux for each foam slice at height z and a resulting new value $\phi(z)$ calculated according to equation A2 (see figure A1). (2) Drainage step. The generation process is stopped and the foam column is let to drain for a duration Δt_i with liquid imbibition from the top at flow rate Q_i (see figure A1). (3) Foam delivery step. Foam flushing out of the column at a flow rate Q_d is simulated by “removing” a foam slice Δz from the top at each time interval $\Delta t = \Delta z S / Q_d$. Liquid volume fraction of the removed foam slice is measured. During Δt , each foam slice at height z is draining according to equation A2. Note that the imbibition flow rate Q_i can be maintained at the same value as in the previous step or set to zero.

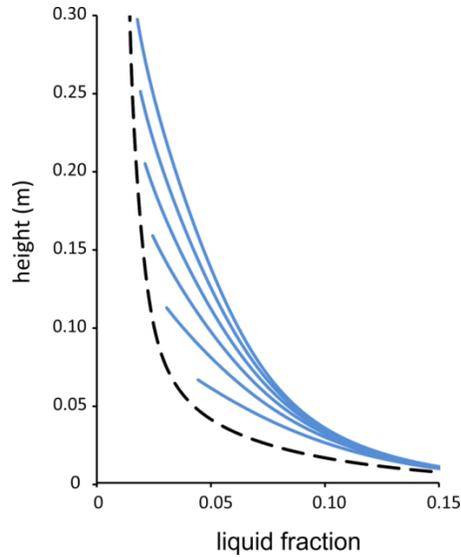


Fig. A1: Example of the results obtained with the numerical approach. Continuous lines show the evolution of the vertical profile of the liquid volume fraction for several times: (from bottom to top) $t = 9, 15, 22, 28, 36$ and 40 min. The latter time corresponds to the end of the generation process. Parameters are the following: $R = 140 \mu\text{m}$, $Q_g = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0.6 \text{ cm}^3/\text{h}$. The dashed line shows the vertical profile at time equal to 100 min, i.e. 1 hour after the end of the foam generation process with $Q_i = 0.6 \text{ cm}^3/\text{h}$.

In order to validate the numerical tool, we performed specific measurements for the liquid content of precursor foams delivered from our setup. Note that the delivery conditions of precursor foam when mixed with emulsion during the emulsion foam production are 60 cm^3 within 20 min. Such conditions cannot be applied for measuring accurately the volume of the emulsion-free precursor foam due to the absence of the emulsion stabilizing effect against osmotic ripening – due to perfluorohexane – and partial collapse. Therefore, those measurements are performed at high flow rate for foam delivery (60 cm^3 within 4 min). Simulations obtained with three sets of parameters are compared with experimental results in figure A2. Within experimental error for bubble size, good agreement is obtained for the three testing configurations. This suggests that numerical simulations can be used without any modification for optimizing the generation process within conditions for emulsion foams production, i.e. 60 cm^3 within 20 min. Figure A3 presents such results for two investigated bubble sizes, showing that precursor foams exhibit approximately constant gas volume fractions ϕ_0 , i.e. $\Delta\phi_0 \lesssim 0.001$.

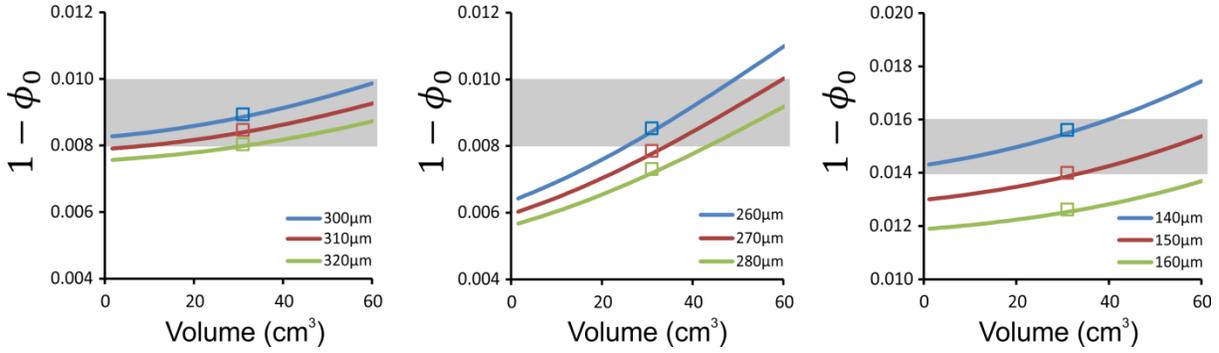


Fig. A2: Liquid volume fraction of precursor foams as delivered from the generation column within testing conditions. Shaded areas correspond to the global (averaged) liquid fraction measured over 60 cm³ delivered by the generation column. Solid curves correspond to numerical simulations. They give the foam liquid volume fraction at the column outlet as a function of the delivered foam volume. Empty square show the average values of liquid volume fraction over the full profile. The foam production parameters are the following: (a) $Q_g = 7 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 1.2 \text{ cm}^3/\text{h}$, $\Delta t_i = 5 \text{ min}$, $Q_f = 15 \text{ cm}^3/\text{min}$. (b) $Q_g = 7 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0.5 \text{ cm}^3/\text{h}$, $\Delta t_i = 5 \text{ min}$, $Q_f = 15 \text{ cm}^3/\text{min}$. (c) $Q_g = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0.6 \text{ cm}^3/\text{h}$, $\Delta t_i = 60 \text{ min}$, $Q_f = 15 \text{ cm}^3/\text{min}$.

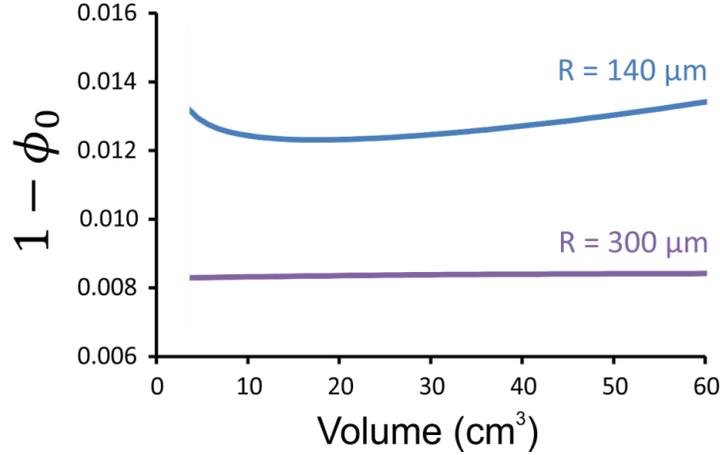


Fig. A3: Liquid volume fraction of precursor foams as delivered from the generation column within experimental conditions for the production of emulsion foams. Parameters are the following: (1) $R = 140 \text{ }\mu\text{m}$, $Q_g = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0.6 \text{ cm}^3/\text{h}$ during foam generation, $\Delta t_i = 60 \text{ min}$, $Q_f = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0$ during foam delivery. (2) $R = 300 \text{ }\mu\text{m}$, $Q_g = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 1.2 \text{ cm}^3/\text{h}$ during foam generation, $\Delta t_i = 60 \text{ min}$, $Q_f = 3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q_i = 0$ during foam delivery.

Acknowledgements

We thank D. Hautemayou and C. Mézière for technical support. We gratefully acknowledge financial support from Agence Nationale de la Recherche (Grant no. ANR-13-RMNP-0003-01) and French Space Agency (convention CNES/70980). We thank X. Chateau and G. Ovarlez for fruitful discussions.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse nous avons généré des mousses de fluides complexes avec l'ambition de savoir comment les propriétés rhéologiques des fluides complexes modifient la rhéologie de la mousse initiale. Pour répondre à cette problématique nous avons choisi de travailler sur des matériaux modèles afin de contrôler d'une part la rhéologie de la mousse initiale et d'autre part la rhéologie et la taille des éléments constitutifs des fluides à seuil.

Dans un premier temps nous avons observé l'impact de la structure adoptée par les grains au sein du réseau interstitiel de la mousse. Nous avons exploré la rhéologie des mousses de grains pour une large gamme du paramètre de contrôle D_b/d_p ($0,002 < D_b/d_p < 8$).

Lorsque $D_b/d_p < 0,005$ toutes les particules sont contenues dans le réseau et forment un squelette granulaire qui le remplit [57][51]. Le résultat surprenant de cette étude est l'ordre de grandeur du module élastique des grains qui forment le squelette granulaire, ce dernier dépasse de plusieurs ordres de grandeur l'élasticité de la mousse aqueuse (150kPa contre ~ 100 Pa pour les mousses aqueuses). Cette valeur étonnante du module élastique est due au confinement exercé par les bulles de la mousse sur les grains : les grains sont alors assimilés à un milieu granulaire qu'il suffit de confiner faiblement pour obtenir une valeur élevée de module élastique. A la lumière de cette observation nous avons élaboré un modèle empirique pour décrire l'élasticité des mousses de grains fondé sur la simple addition de l'élasticité capillaire des bulles et de l'élasticité de la matrice de grains.

Lorsque $0,005 < D_b/d_p < 8$, les particules commencent à être exclues du réseau. Comme cela était attendu l'effet de renforcement des grains sur le module élastique et la contrainte seuil de la mousse de grains décroît à mesure que les grains sont exclus du réseau de la mousse [63][59]. La compréhension de l'effet du confinement permet d'associer nos résultats expérimentaux sur la transition d'exclusion aux données de Cohen-Addad et al [59].

Finalement l'effet de renforcement n'est dépendant de D_b/d_p que dans le cas exceptionnel où ($0,005 < D_b/d_p < 5$).

Il n'est pas possible d'appliquer le même modèle pour décrire l'évolution de la valeur du module élastique des mousses d'émulsion. D'abord parce que la contribution de la matrice d'émulsion au module élastique final de la mousse est faible et qu'on ne peut pas négliger le couplage entre l'élasticité des bulles et l'élasticité de la matrice. Ensuite parce que l'agencement des mousses d'émulsion et l'agencement des mousses de grains sont probablement différents du fait que les mousses de suspension drainent et pas les mousses d'émulsion. Il est néanmoins possible de déterminer la contribution capillaire des bulles au module élastique de la mousse, et décrire l'effet du couplage sur le module élastique final. Comme pour les travaux sur la rhéologie des suspensions de bulles de Ducloué et al, le couplage des mousses d'émulsion dépend des paramètres de contrôle suivant : nombre capillaire élastique ou nombre capillaire de Bingham et fraction volumique en gaz. Nous avons défini une fonction empirique de couplage en fonction de ces paramètres de contrôle qui permet de décrire le module élastique linéaire de nos résultats expérimentaux : elle s'ajoute aux termes théoriques du module élastique des bulles et de la matrice d'émulsion.

Enfin, on montre que les paramètres de contrôle de la contrainte seuil des fluides complexes que sont les émulsions et les grains ne dépendent que du nombre de Bingham et de la fraction volumique de gaz. Toutes choses étant égales par ailleurs, c'est donc la valeur de la contrainte seuil du fluide interstitiel qui détermine la contrainte seuil de la mousse de fluides complexes et non sa nature (grains ou émulsion).

Ces travaux fournissent une première approche de la rhéologie des mousses de fluides complexes qu'il serait intéressant d'approfondir. Plusieurs pistes sont envisageables, (1) augmenter la gamme de fraction de gaz sur laquelle les mousses sont produites pour raccorder nos résultats avec ceux sur les suspensions de bulles dans un fluide à seuil[72][132][104][144], (2) compléter l'étude sur les mousses de grains en variant la taille des bulles ou en utilisant une cellule osmotique pour explorer l'effet d'une modification du nombre capillaire sur le comportement rhéologique des mousses de grains(3) proposer une expression théorique de l'évolution du module élastique des mousses de fluides complexes en utilisant les outils de simulation et en caractérisant d'avantage la structure des mousses de fluides complexes générées. Comment l'émulsion modifie-t-elle la structure de la mousse ? Sur les échantillons de mousses de grains observés, où se forme le squelette granulaire ? La réponse à ces questions permettrait d'apporter des éléments de réponses sur l'origine du couplage entre la matrice interstitielle et les bulles de la mousse, et permettre une meilleure compréhension du phénomène de confinement des grains dans la mousse. Enfin, il serait intéressant de regarder l'impact de la modification de la rhéologie de la mousse sur des phénomènes comme le murissement des bulles, la propagation des ondes acoustiques ou encore les propriétés thermiques de la mousse.

Chapitre VI. Bibliographie

- [1] P. S. de Laplace, *Traité de mécanique céleste: Théorie de l'action capillaire. Suppl.* Courcier, 1806.
- [2] T. G. Mason, M. D. Lacasse, G. S. Grest, D. Levine, J. Bibette, and D. A. Weitz, "Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions," *Phys. Rev. E*, vol. 56, no. 3, pp. 3150–3166, 1997.
- [3] J. A. F. Plateau, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, vol. 2. Gauthier-Villars, 1873.
- [4] S. Cohen-Addad, R. Höhler, and O. Pitois, "Flow in Foams and Flowing Foams," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 45, no. 1, pp. 241–267, 2013.
- [5] D. Weaire and R. Phelan, "A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces," *Philos. Mag. Lett.*, vol. 69, no. 2, pp. 107–110, 1994.
- [6] I. Cantat *et al.*, *Les mousses : Structures et dynamique*, Belin. 2010.
- [7] D. Weaire and S. Hutzler, "The physics of foams. Clarendon." Oxford, 1999.
- [8] H. M. Princen, "Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. I. Theoretical considerations," *Langmuir*, vol. 2, no. 4, pp. 519–524, Jul. 1986.
- [9] R. Höhler, Y. Yip Cheung Sang, E. Lorenceau, and S. Cohen-Addad, "Osmotic Pressure and Structures of Monodisperse Ordered Foam," *Langmuir*, vol. 24, no. 2, pp. 418–425, Jan. 2008.
- [10] H. M. Princen and A. D. Kiss, "Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. I. Theoretical considerations," *Langmuir*, vol. 3, no. 1, pp. 36–41, Jan. 1987.
- [11] T. G. Mason and J. Bibette, "Shear Rupturing of Droplets in Complex Fluids," *Langmuir*, vol. 13, no. 17, pp. 4600–4613, Aug. 1997.
- [12] H. P. G. Darcy, "Détermination des lois d'écoulement de l'eau à travers le sable," 1856.
- [13] R. A. Leonard and R. Lemlich, "A study of interstitial liquid flow in foam. Part I. Theoretical model and application to foam fractionation," *AIChE J.*, vol. 11, no. 1, pp. 18–25, 1965.
- [14] A. Saint-Jalmes, "Physical chemistry in foam drainage and coarsening," *Soft Matter*, vol. 2, no. 10, p. 836, 2006.
- [15] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H. A. Stone, "A Generalized View of Foam Drainage_ Experiment and.pdf," *Langmuir*, vol. 16, pp. 6327–6341, 2000.
- [16] S. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H. Stone, "Liquid Flow through Aqueous Foams: The Node-Dominated Foam Drainage Equation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 21, pp. 4232–4235, 1999.
- [17] M. Safouane, A. Saint-Jalmes, V. Bergeron, and D. Langevin, "Viscosity effects in foam drainage: Newtonian and non-newtonian foaming fluids," *Eur. Phys. J. E*, vol. 19, no. 2, pp. 195–202, 2006.
- [18] E. Lorenceau, N. Louvet, F. Rouyer, and O. Pitois, "Permeability of aqueous foams," *Eur. Phys. J. E*,

vol. 28, no. 3, pp. 293–304, 2009.

- [19] F. Rouyer, O. Pitois, E. Lorenceau, and N. Louvet, “Permeability of a bubble assembly: From the very dry to the wet limit,” *Phys. Fluids*, vol. 22, no. 4, pp. 1–5, 2010.
- [20] D. Weaire, N. Pittet, and D. Pardal, “Steady-state drainage of an aqueous foam - Weaire et al.pdf - Unknown.pdf,” vol. 71, no. October, 1993.
- [21] G. Verbist and D. Weaire, “A Soluble Model for Foam Drainage,” *Europhys. Lett.*, vol. 26, no. 8, pp. 631–634, 2007.
- [22] H. M. Princen, “Rheology of foams and highly concentrated emulsions. II. experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 105, no. 1, pp. 150–171, 1985.
- [23] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, vol. 150. Oxford university press New York, 1999.
- [24] C. Raufaste, S. J. Cox, P. Marmottant, and F. Graner, “Discrete rearranging disordered patterns: Prediction of elastic and plastic behavior, and application to two-dimensional foams,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 81, no. 3, pp. 1–13, 2010.
- [25] F. Rouyer, S. Cohen-Addad, M. Vignes-Adler, and R. Höhler, “Dynamics of yielding observed in a three-dimensional aqueous dry foam,” *Phys. Rev. E*, vol. 167, no. 2 Pt 1, p. 21405, 2003.
- [26] H. M. Princen, “osmotic Pressure of foams and highly concentrated emulsions. 1. Theoretical Considerations,” *Langmuir*, pp. 519–524, 1986.
- [27] D. Weaire, S. Hutzler, S. Cox, N. Kern, M. D. Alonso, and W. Drenckhan, “The fluid dynamics of foams,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 1, pp. S65–S73, 2002.
- [28] T. G. Mason, J. Bibette, and D. A. Weitz, “Yielding and Flow of Monodisperse Emulsions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 179, no. 179, pp. 439–448, 1996.
- [29] a. Saint-Jalmes and D. J. Durian, “Vanishing elasticity for wet foams: Equivalence with emulsions and role of polydispersity,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 43, no. 6, p. 1411, 1999.
- [30] H. M. Princen, “Rheology of foams and highly concentrated emulsions. I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 91, no. 1, pp. 160–175, 1983.
- [31] A. M. Kraynik and D. a. Reinelt, “Linear Elastic Behavior of Dry Soap Foams,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 181, pp. 511–520, 1996.
- [32] A. J. Liu, S. Ramaswamy, T. G. Mason, H. Gang, and D. A. Weitz, “Anomalous Viscous Loss in Emulsions,” vol. 76, pp. 3017–3020, 1996.
- [33] D. M. a. Buzza, C.-Y. D. Lu, and M. E. Cates, “Linear Shear Rheology of Incompressible Foams,” *J. Phys. II*, vol. 5, no. 1, pp. 37–52, 1995.
- [34] I. Cantat, “Gibbs elasticity effect in foam shear flows: a non quasi-static 2D numerical simulation,” *Soft Matter*, vol. 7, pp. 448–455, 2011.

- [35] S. Cohen-Addad, R. Höhler, and Y. Khidas, "Origin of the Slow Linear Viscoelastic Response of Aqueous Foams," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 2, p. 28302, Jul. 2004.
- [36] S. Vincent-Bonnieu, R. Höhler, and S. Cohen-Addad, "Slow viscoelastic relaxation and aging in aqueous foam," *Europhys. Lett.*, vol. 74, no. 3, pp. 533–539, 2006.
- [37] S. Besson, G. Debregeas, S. Cohen-Addad, and R. Höhler, "Dissipation in a sheared foam: From bubble adhesion to foam rheology," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 21, 2008.
- [38] J. Lucassen and M. Van Den Tempel, "Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1283–1291, 1972.
- [39] A. M. Kraynik, "Foam rheology: a model of viscous phenomena," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 31, no. 2, p. 175, 1987.
- [40] N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips, "Viscous friction in foams and concentrated emulsions under steady shear," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 13, pp. 1–4, 2008.
- [41] N. D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, K. P. Ananthpadmanabhan, and A. Lips, "The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology," *Soft Matter*, vol. 5, no. 18, p. 3389, 2009.
- [42] B. P. Binks and T. S. Horozov, "Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 24, pp. 3722–3725, 2005.
- [43] R. Aveyard, B. P. Binks, and J. H. Clint, "Emulsions stabilised solely by colloidal particles," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100–102, no. SUPPL., pp. 503–546, 2003.
- [44] R. G. Alargova, D. S. Warhadpande, V. N. Paunov, and O. D. Velev, "Foam superstabilization by polymer microrods," *Langmuir*, vol. 20, no. 24, pp. 10371–10374, 2004.
- [45] A. Cervantes Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, and B. P. Binks, "On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles: link with microscopic surface properties," *Soft Matter*, vol. 4, no. 7, p. 1531, 2008.
- [46] W. Kloek, T. van Vliet, and M. Meinders, "Effect of bulk and interfacial rheological properties on bubble dissolution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 237, no. 2, pp. 158–166, 2001.
- [47] S. Kam and W. Rossen, "Anomalous Capillary Pressure, Stress, and Stability of Solids-Coated Bubbles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 213, no. 2, pp. 329–339, 1999.
- [48] O. Pitois, M. Buisson, and X. Chateau, "On the collapse pressure of armored bubbles and drops," *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, no. 5, pp. 1–7, 2015.
- [49] K. Koczó, L. A. Lobo, and D. T. Wasan, "Effect of oil on foam stability: Aqueous foams stabilized by emulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 150, no. 2, pp. 492–506, 1992.
- [50] F. Carn, A. Colin, O. Pitois, M. Vignes-Adler, and R. Backov, "Foam Drainage in the Presence of Nanoparticle–Surfactant Mixtures," *Langmuir*, vol. 25, no. 14, pp. 7847–7856, Jul. 2009.
- [51] B. Haffner, Y. Khidas, and O. Pitois, "The drainage of foamy granular suspensions," *J. Colloid*

Interface Sci., vol. 458, pp. 200–208, 2015.

- [52] A. Britan, M. Liverts, G. Ben-Dor, S. A. Koehler, and N. Bennani, “The effect of fine particles on the drainage and coarsening of foam,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 344, no. 1–3, pp. 15–23, 2009.
- [53] J. Goyon, F. Bertrand, O. Pitois, and G. Ovarlez, “Shear induced drainage in foamy yield-stress fluids,” *??*, vol. ??, no. 12, p. ??
- [54] R. Guillermic, a Salonen, J. Emile, and a Saint-Jalmes, “Surfactant foams doped with laponite: unusual behaviors induced by aging and confinement,” *Soft Matter*, vol. 5, no. 24, pp. 4975–4982, 2009.
- [55] V. Carrier, S. Destouesse, and A. Colin, “Foam drainage: A film contribution?,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 65, no. 6, pp. 1–9, 2002.
- [56] N. Louvet, R. Höhler, and O. Pitois, “Capture of particles in soft porous media,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, 2010.
- [57] B. Haffner, Y. Khidas, and O. Pitois, “Flow and Jamming of Granular Suspensions in Foams,” *Soft Matter*, vol. 10, 2014.
- [58] Y. Khidas, B. Haffner, and O. Pitois, “Capture-induced transition in foamy suspensions,” *Soft Matter*, vol. 10, 2014.
- [59] S. Cohen-Addad, M. Krzan, R. Höhler, and B. Herzhaft, “Rigidity Percolation in Particle-Laden Foams,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, 2007.
- [60] F. Mahaut, X. Chateau, P. Coussot, and G. Ovarlez, “Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 52, pp. 287–313, 2008.
- [61] M. F. Thorpe and E. J. Garboczi, “Effective-medium theory of percolation on central-force elastic networks. III. The superelastic problem,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 5, 1986.
- [62] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, vol. 7, no. 2. 1999.
- [63] Y. Khidas, B. Haffner, and O. Pitois, “Strengthening of foamed composite materials.”
- [64] A. Einstein, “Eine neue bestimmung der moleküldimensionen,” *Ann. Phys.*, vol. 324, no. 2, pp. 289–306, 1906.
- [65] I. M. Krieger and T. J. Dougherty, “A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres,” *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 3, no. 1, pp. 137–152, 1959.
- [66] C. R. Wildemuth and M. C. Williams, “Viscosity of suspensions modeled with a shear-dependent maximum packing fraction,” *Rheol. Acta*, vol. 23, no. 6, pp. 627–635, 1984.
- [67] G. I. Taylor, “The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 138, no. 834, pp. 41–48, 1932.
- [68] A. C. Rust and M. Manga, “Effects of bubble deformation on the viscosity of dilute suspensions,” *J.*

- Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 104, no. 1, pp. 53–63, 2002.
- [69] A. C. Rust and M. Manga, “Bubble Shapes and Orientations in Low Re Simple Shear Flow,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 249, pp. 476–480, 2002.
- [70] L. Ducloué, “Comportement rhéologique des fluides à seuil aérés,” 2015.
- [71] L. Ducloué, O. Pitois, J. Goyon, X. Chateau, and G. Ovarlez, “Coupling of elasticity to capillarity in soft aerated materials,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 28, pp. 5093–8, 2014.
- [72] L. Ducloué, O. Pitois, J. Goyon, X. Chateau, and G. Ovarlez, “Rheological behaviour of suspensions of bubbles in yield stress fluids,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. ?, p. 31–39??, 2015.
- [73] M. Kogan, L. Ducloué, J. Goyon, X. Chateau, O. Pitois, and G. Ovarlez, “Mixtures of foam and paste: Suspensions of bubbles in yield stress fluids,” *Rheol. Acta*, vol. 52, pp. 237–253, 2013.
- [74] X. Chateau and K. L. Trung, “Suspension de particules dans un fluide à seuil : approche micromécanique,” in *18eme Congrès Français de Mécanique*, 2007, no. 2002, pp. 27–31.
- [75] T. L. N. Thi, L. Ducloué, G. Ovarlez, and X. Chateau, “Overall properties of a soft porous material: surface tension effect,” in *Fifth Biot Conference on Poromechanics*, 2013, pp. 1895–1902.
- [76] P. Coussot, G. Materials, P. Coussot, and G. Materials, *Rheophysics of Pastes, suspensions and Granular Materials*. 2005.
- [77] M. Keentok, J. F. Milthorpe, and E. O’Donovan, “On the shearing zone around rotating vanes in plastic liquids: theory and experiment,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 17, no. 1, pp. 23–35, 1985.
- [78] J. Yan and A. E. James, “The yield surface of viscoelastic and plastic fluids in a vane viscometer,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 70, no. 3, pp. 237–253, 1997.
- [79] S. Savarmand, M. Heniche, V. Bécharde, F. Bertrand, and P. J. Carreau, “Analysis of the vane rheometer using 3D finite element simulation,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 51, no. 2, p. 161, 2007.
- [80] C. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, vol. 86, no. 3. 1996.
- [81] Q. . Nguyen and D. V. Boger, “Direct Yield Stress Measurement with the Vane Method,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 29, no. 3, p. 335, 1985.
- [82] N. Q. Dzuy and D. V. Boger, “Yield Stress Measurement for Concentrated Suspensions,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 27, no. 4, pp. 321–349, 1983.
- [83] B. Haffner, *Stabilité des mousses de suspension aérées*. 2015.
- [84] F. G. Gandolfo and H. L. Rosano, “Interbubble Gas Diffusion and the Stability of Foams,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 194, no. 1, pp. 31–36, 1997.
- [85] N. J. Alderman, G. H. Meeten, and J. D. Sherwood, “Vane rheometry of bentonite gels,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 39, no. 3, pp. 291–310, 1991.
- [86] H. A. Stone, A. D. Stroock, and A. Ajdari, “ENGINEERING FLOWS IN SMALL DEVICESMicrofluidics Toward a Lab-on-a-Chip,” *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 36, no. 1, pp. 381–411, 2004.

- [87] J. Koo and C. Kleinstreuer, "Liquid flow in microchannels: experimental observations and computational analyses of microfluidic effects," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 13, pp. 568–579, 2003.
- [88] W. A. Beverloo, H. A. Leniger, and J. van de Velde, "The flow of granular solids through orifices," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 15, no. 3–4, pp. 260–269, 1961.
- [89] D. Sikorski, H. Tabuteau, and J. R. de Bruyn, "Motion and shape of bubbles rising through a yield-stress fluid," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 159, no. 1–3, pp. 10–16, 2009.
- [90] A. Hadjiiski, S. Tcholakova, N. D. Denkov, P. Durbut, G. Broze, and A. Mehreteab, "Effect of Oily Additives on Foamability and Foam Stability. 2. Entry Barriers," *Langmuir*, vol. 17, no. 22, pp. 7011–7021, Oct. 2001.
- [91] R. K. Dhir, M. D. Newlands, and A. McCarthy, Eds., *Use of Foamed Concrete in Construction*. London: Thomas Telford Ltd, 2005.
- [92] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, "Processing routes to macroporous ceramics: A review," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 6, pp. 1771–1789, 2006.
- [93] A. Wilson, Ed., *Foams: Physics, Chemistry and Structure*. London: Springer London, 1989.
- [94] A. Nguyen and H. J. Schulze, *Colloidal Science of Flotation*. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [95] M. T. Hoang, G. Bonnet, H. Tuan Luu, and C. Perrot, "Linear elastic properties derivation from microstructures representative of transport parameters," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 135, no. June 2014, p. 3172, 2014.
- [96] D. L. Weaire and S. Hutzler, *The Physics of Foams*. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [97] I. Cantat *et al.*, *Foams: Structure and Dynamics*. Oxford: Oxford University Press, 2013.
- [98] A. M. Sani and K. K. Mohanty, "Incorporation of clay nano-particles in aqueous foams," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 340, no. 1–3, pp. 174–181, 2009.
- [99] F. Carn, A. Colin, O. Pitois, M. Vignes-Adler, and R. Backov, "Foam drainage in the presence of nanoparticle-surfactant mixtures," *Langmuir*, vol. 25, no. 14, pp. 7847–7856, 2009.
- [100] F. Carn, A. Colin, O. Pitois, and R. Backov, "Foam drainage study during plateau border mineralisation," *Soft Matter*, vol. 8, no. 1, pp. 61–65, 2012.
- [101] I. Lesov, S. Tcholakova, and N. Denkov, "Factors controlling the formation and stability of foams used as precursors of porous materials," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 426, pp. 9–21, 2014.
- [102] I. Lesov, S. Tcholakova, and N. Denkov, "Drying of particle-loaded foams for production of porous materials: mechanism and theoretical modeling," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 2, pp. 811–823, 2014.
- [103] A. Salonen, R. Lhermerout, E. Rio, D. Langevin, and A. Saint-Jalmes, "Dual gas and oil dispersions in water: production and stability of foamulsion," *Soft Matter*, vol. 8, no. 3, pp. 699–706, 2012.
- [104] L. Ducloué, O. Pitois, L. Tocquer, J. Goyon, and G. , "Yielding and flow of foamed metakaolin pastes," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 513, pp. 87–94, 2017.

- [105] F. Boyer, E. Guazzelli, and O. Pouliquen, "Unifying suspension and granular rheology," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 18, 2011.
- [106] J. E. Fiscina, M. Pakpour, A. Fall, N. Vandewalle, C. Wagner, and D. Bonn, "Dissipation in quasistatically sheared wet and dry sand under confinement," *Phys. Rev. E*, vol. 86, 2012.
- [107] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [108] T. S. Majmudar, M. Sperl, S. Luding, and R. P. Behringer, "Jamming transition in granular systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 5, pp. 1–4, 2007.
- [109] D. Bi, J. Zhang, B. Chakraborty, and R. P. Behringer, "Jamming by shear," *Nature*, vol. 480, no. 7377, pp. 355–358, 2011.
- [110] Y. Khidas, B. Haffner, and O. Pitois, "Critical size effect of particles reinforcing foamed composite materials," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 119, pp. 62–67, 2015.
- [111] S. Guignot, S. Faure, M. Vignes-Adler, and O. Pitois, "Liquid and particles retention in foamed suspensions," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 8, pp. 2579–2585, 2010.
- [112] F. Rouyer, B. Haffner, N. Louvet, and Y. Khidas, "Foam clogging," *Soft Matter*, vol. 10, pp. 6990–6998, 2014.
- [113] J. Wang, A. V. Nguyen, and S. Farrokhpay, "A critical review of the growth, drainage and collapse of foams," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 228, pp. 55–70, 2016.
- [114] J. Wang and A. V. Nguyen, "Foam drainage in the presence of solid particles," *Soft Matter*, vol. 12, no. 12, pp. 3004–3012, 2016.
- [115] F. Gorlier, Y. Khidas, A. Fall, and O. Pitois, "Optimal strengthening of particle-loaded liquid foams," *Phys. Rev. E*, vol. 95, no. 4, pp. 1–6, 2017.
- [116] D. Turner, B. Dlugogorski, and T. Palmer, "Factors affecting the stability of foamed concentrated emulsions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 150, no. 1–3, pp. 171–184, 1999.
- [117] A. Ö. Özarmut and H. Steeb, "Rheological Properties of Liquid and Particle Stabilized Foam," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 602, p. 12031, 2015.
- [118] I. Cantat and O. Pitois, "Stokes experiment in a liquid foam," *Phys. Fluids*, vol. 18, no. 8, 2006.
- [119] I. Cantat and O. Pitois, "Mechanical probing of liquid foam ageing," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 45, pp. S3455–S3461, Nov. 2005.
- [120] F. Mahaut, F. Bertrand, P. Coussot, X. Chateau, and G. Ovarlez, "Suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids: Experimental and micromechanical approaches," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1027, pp. 671–673, 2008.
- [121] F. K. Akthar and J. R. G. Evans, "High porosity (>90%) cementitious foams," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 2, pp. 352–358, 2010.
- [122] L. Dormieux, D. Kondo, and F. Ulm, *Microporomechanics*, John Wiley. 2006.

- [123] M. Rubinstein, R. H. Colby, A. V Dobrynin, and J.-F. Joanny, "Elastic Modulus and Equilibrium Swelling of Polyelectrolyte Gels," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 398–406, 1996.
- [124] C. Storm, J. J. Pastore, F. C. MacKintosh, T. C. Lubensky, and P. A. Janmey, "Nonlinear elasticity in biological gels," *Nature*, vol. 435, no. 7039, pp. 191–194, May 2005.
- [125] P. A. Janmeysonll *et al.*, "The Mechanical Properties of Actin Gels: Elastic Modulus and Filament Motions," *J. Biol. Chem.*, vol. 269, no. 51, pp. 32503–32513, 1994.
- [126] P. Sollich, "Soft Glassy Rheology," in *Molecular Gels*, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, pp. 161–192.
- [127] R. W. Style *et al.*, "Stiffening solids with liquid inclusions," 2014.
- [128] A. Barbetta, G. Rizzitelli, R. Bedini, R. Pecci, and M. Dentini, "Porous gelatin hydrogels by gas-in-liquid foam templating," *Soft Matter*, vol. 6, no. 8, p. 1785, 2010.
- [129] K. E. Allen, B. S. Murray, and E. Dickinson, "Development of a model whipped cream: Effects of emulsion droplet liquid/solid character and added hydrocolloid," *Food Hydrocoll.*, vol. 22, no. 4, pp. 690–699, 2008.
- [130] Z. Zhang, J. L. Provis, A. Reid, and H. Wang, "Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction," *Constr. Build. Mater.*, vol. 56, no. APRIL, pp. 113–127, 2014.
- [131] Z. Bazelová, L. Pach, and J. Lokaj, "The effect of surface active substance concentration on the properties of foamed and non-foamed gypsum," *Ceram. - Silikaty*, vol. 54, no. 4, pp. 379–385, 2010.
- [132] N.-T. Thy Linh, L. Ducloué, G. Ovarlez, and X. Chateau, "Overall Properties of a Soft Porous Material: Surface Tension Effects," in *Poromechanics V: Proceedings of the Fifth Biot Conference on Poromechanics*, 2013, pp. 1895–1902.
- [133] R. Foudazi, I. Masalova, and a. Y. Malkin, "The rheology of binary mixtures of highly concentrated emulsions: Effect of droplet size ratio," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 56, pp. 1299–1314, 2012.
- [134] R. Höhler, Y. Y. C. Sang, E. Lorenceau, and S. Cohen-Addad, "Osmotic pressure and structures of monodisperse ordered foam," *Langmuir*, vol. 24, no. 2, pp. 418–425, 2008.
- [135] A. Fall, G. Ovarlez, D. Hautemayou, C. Mézière, J.-N. Roux, and F. Chevoir, "Dry granular flows: Rheological measurements of the $\mu(l)$ -rheology," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 59, no. 4, pp. 1065–1080, 2015.
- [136] F. Gorlier, Y. Khidas, and O. Pitois, "Elasticity of particle-loaded liquid foams," *Soft Matter*, 2017.
- [137] F. Gorlier, Y. Khidas, and O. Pitois, "Coupled elasticity in soft solid foams," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 501, pp. 103–111, 2017.
- [138] A. J. Liu and S. R. Nagel, "Nonlinear dynamics: Jamming is not just cool any more," *Nature*, vol. 396, no. 6706, pp. 21–22, Nov. 1998.
- [139] F. da Cruz, S. Emam, M. Prochnow, J.-N. Roux, and F. Chevoir, "Rheophysics of dense granular materials: Discrete simulation of plane shear flows," *Phys. Rev. E*, vol. 72, no. 2, p. 21309, Aug.

2005.

- [140] M. D. Bolton, "The strength and dilatancy of sands," *Géotechnique*, vol. 36, no. 1, pp. 65–78, 1986.
- [141] X. Chateau, G. Ovarlez, and K. L. Trung, "Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 52, no. 2, pp. 489–506, Mar. 2008.
- [142] F. Mahaut, S. Mokéddem, X. Chateau, N. Roussel, and G. Ovarlez, "Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 11, pp. 1276–1285, 2008.
- [143] S. J. Cox, D. Weaire, and M. Fatima Vaz, "The transition from three-dimensional to two-dimensional foam structures," *Eur. Phys. J. E*, vol. 7, pp. 311–315, 2002.
- [144] L. Ducloué, O. Pitois, J. Goyon, X. Chateau, and G. Ovarlez, "Coupling of elasticity to capillarity in soft aerated materials," *Soft Matter*, vol. 10, no. 28, p. 5093, 2014.