



Glissement et élongation des fluides à seuil

Xiao Zhang

► To cite this version:

Xiao Zhang. Glissement et élongation des fluides à seuil. Physique [physics]. Université Paris-Est, 2018. Français. NNT : 2018PESC1037 . tel-02067292

HAL Id: tel-02067292

<https://pastel.hal.science/tel-02067292>

Submitted on 14 Mar 2019

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

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

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Présentée par :
XIAO ZHANG

Glissement et élongation des fluides à seuil

12 octobre 2018

Devant le jury composé de :

CATHERINE BARENTIN - Professeur, UCBL	Rapporteur
THOMAS PODGORSKI - Chargé de Recherche, CNRS	Rapporteur
GUILLAUME OVARLEZ - Directeur de Recherche, CNRS	Examineur
THIBAUT DIVOUX - Chargé de Recherche, CNRS	Examineur
ELISE LORENCEAU - Directeur de Recherche, CNRS	Co-directeur de thèse
TARIK BOUROUINA - Professeur, ESIEE Paris	Co-directeur de thèse
PHILIPPE COUSSOT - IGGREF, Ifsttar	Directeur de thèse

Résumé

English

Ketchup, mustard, shaving creams flow only when submitted to stresses greater than a critical stress – yield stress, these are yield stress fluids. On smooth surfaces, these fluids can flow under very small stresses; this phenomenon is the wall slip. Using gels, emulsions, clay suspensions, etc., and from rheometrical tests with original protocols and internal measurements (MRI velocimetry), we show that a minimal stress must be reached to initiate wall slip and, depending on cases, this value is either due to an edge effect or to an adhesion of the suspended elements to the wall. Above this critical value, the excess of stress is found to vary linearly with the slip velocity, except at the transition of the yield stress or using a microtextured surface : in that cases the relation becomes quadratic. The wall slip can be interpreted as the shear flow of a thin liquid layer between the yield stress fluid and the wall. However, given the complexity of the material structure in contact with the wall, the exact picture of the slip layer requires further investigations. The apparent thickness of the liquid layer seems to be independent of the concentration, the mean droplet size, the external normal forces, etc., suggesting that it depends on interactions between the suspended droplets and the surface which are much stronger than the lubricating and osmotic pressures. We also study wall slip under more complex flow conditions, by inducing an elongational flow during a traction test with smooth surfaces. The normal force measured for various materials with different microstructures shows that the yielding condition in an elongational flow is different from the standard theory, and the apparent thickness of the wall slip layer is several orders of magnitude larger than that found in shear flows.

Key words : suspension, rheology, wall slip

Français

Le ketchup, la moutarde, la mousse à raser, sont des fluides à seuil. Ils s'écoulent uniquement lorsqu'on leur applique une contrainte supérieure à une valeur critique, appelée contrainte seuil. Sur des surfaces lisses, ces fluides peuvent s'écouler sous de petites contraintes : on a alors un phénomène de glissement. En étudiant par rhéométrie les écoulements de ces matériaux des séquences originales et une technique d'imagerie directe (vélocimétrie en IRM), on montre que le glissement ne se produit qu'au-delà d'une contrainte critique. Selon les cas, cette contrainte critique est due soit à un effet de bord, soit à un effet de surface. L'excès de contrainte par rapport à cette contrainte critique varie linéairement avec la vitesse de glissement. De ce fait le glissement peut être représenté comme le cisaillement d'une couche de liquide le long de la paroi, mais la réalité est plus complexe compte tenu de la structure du matériau au contact avec la paroi. Curieusement l'épaisseur de cette couche de liquide « équivalente » ne semble pas varier avec la concentration, la taille des gouttes, la force normale, etc. Ceci suggère que cette épaisseur est gouvernée par des forces plus élevées que la lubrification et la pression osmotique. Nous étudions également le glissement pour des écoulements plus complexes. Pour cela on impose une elongation au fluide à seuil par une expérience de traction avec des surfaces lisses. La force normale mesurée pour différents matériaux avec des structures différentes montre que la condition de transition solide-liquide en elongation est différente que ce que prédit la théorie standard, et l'épaisseur de la couche de glissement est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle trouvée en cisaillement simple.

Mots clés : suspension, rhéologie, glissement

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de thèse : Philippe Coussot. C'est grâce à sa disponibilité, sa passion et son intuition scientifiques que nous avons pu mettre en place de nombreuses expériences présentées dans ce manuscrit. Ses conseils ont été indispensables pour m'aider à rédiger ce manuscrit de thèse.

Je voudrais ensuite remercier Élise Lorenceau, mon co-encadrante de thèse. Merci d'avoir partagé de brillantes idées sur la mécanique des fluides. Malgré la distance qui sépare le laboratoire Navier et son laboratoire actuel, Élise essaye toujours d'être présente aux réunions de thèse. Sa lecture m'a aussi beaucoup aidé pour améliorer la qualité du manuscrit.

Je tiens aussi à remercier Tarik Bourouina, Philippe Basset et Frédéric Marty de l'ESIEE Paris. Leur idée d'utiliser les wafers de silicium constitue la base de nos expériences pour étudier le glissement. Merci d'avoir partagé leur temps et leur connaissance sur le traitement des surfaces.

Un grand merci à Julie Goyon. Ses expériences sur la préparation des fluides à seuil ont été indispensables pour étudier le glissement. Grâce à Julie on a pu répondre à beaucoup de questions sur la physico-chimie des fluides à seuil.

Merci beaucoup à Florence Rouyer, qui a toujours proposé des conseils très pertinents sur mes résultats de mesure. Florence s'est toujours rendue disponible quand j'ai besoin d'aides pour résoudre des problèmes spécifiques.

Les expériences au rhéomètres n'ont pas été possibles sans les géométries fabriquées par l'atelier du site Kepler. Je voudrais adresser un grand merci à David Hautemayou et Cédric Mézière.

Je voudrais remercier Sandrine Coqueret, Délhia Adélie et Nathalie Cherer qui ont simplifié mes démarches administratives.

J'exprime ma gratitude aux chercheurs permanents du laboratoire Navier : Laurent Tocquer, Olivier Pitois, Yacine Khidas, Xavier Chateau, Abdoulaye Fall et François Chevoir. Merci pour les discussions qui m'ont aidé à faire avancer mes expériences.

Merci beaucoup à Maude Ferrari, qui m'a toujours chaleureusement accueilli pour les expériences d'IRM à l'Université de Lorraine. Merci d'avoir mis en place des dispositifs de mesures et d'avoir partagé ses connaissances en IRM qui ont permis de produire les résultats de mesure sur la vélocimétrie en IRM.

Merci également à Dieter Gross, Thomas Oether et leurs collègues chez Bruker Biospin GmbH. Grâce à eux j'ai passé un moment très agréable en Allemagne et on a pu compléter des mesures de vélocimétrie en IRM.

Merci beaucoup à Catherine Barentin, Thomas Podgorski, Guillaume Ovarlez et Thibaut Divoux. Merci d'avoir lu mon manuscrit de thèse et m'ont donné des critiques pertinentes pour améliorer la qualité du manuscrit.

Je voudrais remercier François Chevoir qui m'a accueilli au laboratoire Navier, et le labex MMCD qui a financé mon doctorat.

Je voudrais également remercier les doctorants et les stagiaires du laboratoire Navier : Oumar, Blandine, François, Aymeric, Asmaa, Elie, Francesco, Leïla, Thibault, Gaétan, Meng, Marie, Jennifer, Rémy, Alizée, Ilham, Yousra, Michel, Simon, Rakshith, Yushan, Wenqiang, Hajar... J'ai passé un très bon moment avec vous.

Enfin je voudrais remercier ma famille et mes amis, qui m'ont toujours accompagné dans la vie.

Table des matières

Résumé	i
Remerciements	iii
Introduction	1
1 États des connaissances sur le glissement des fluides à seuil	7
1.1 Caractérisation du glissement	7
1.1.1 Mesures macroscopiques	7
1.1.2 Mesures directes	10
Observation à la surface de l'échantillon	10
Imagerie basée sur des particules traceurs	11
Vélocimétrie par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique)	11
Vélocimétrie par ultrasons	14
Near-field Laser Doppler Velocimetry	15
1.2 Connaissance actuelle du glissement	15
1.2.1 Glissement des mousses	15
1.2.2 Glissement d'une suspension de sphères dures colloïdales	18
1.2.3 Glissement d'une émulsion	21
1.2.4 Glissement de microgel	27
1.2.5 Conclusion	33
1.3 Glissement en élongation	33
1.4 Expériences précédentes sur l'élongation	34
1.5 Plan de la thèse	37
2 Matériaux et méthodes	41
2.1 Matériaux	41
2.1.1 Émulsions	41
Compositions	41
Mélangeurs	41
Distribution de tailles	42
2.1.2 D'autres matériaux utilisés	46
Bentonite	46
Carbopol	46
Ketchup, moutarde et mousse à raser	46
2.1.3 Surfaces	47
Surfaces en acier inoxydable	47
Surfaces de PMMA et papier de verre	47
Surface lisse de silicium	47
Surfaces de silicium revêtues de C_xF_y	48
Black Silicon	49
Surfaces de verre	50
Procédure du nettoyage	50

2.2	Méthodes de mesures	50
2.2.1	Rhéométrie en rotation	50
2.2.2	Plan incliné	53
2.2.3	Expérience de traction	55
2.2.4	Vélocimétrie par IRM	56
	Écoulement dans des capillaires	57
	Écoulement dans une cellule de Couette	59
3	Glissement en cisaillement mesuré au rhéomètre	63
3.1	Premières explorations	63
3.2	Séquence de fluage appliquée à un échantillon d'émulsion	65
3.3	Effet de la viscosité du fluide interstitiel	68
3.4	Effet de bord	70
3.4.1	Émulsions directes	70
3.4.2	Émulsions inverses	76
3.4.3	Conclusion sur l'effet de bord	77
3.5	Glissement avec d'autres matériaux	78
3.5.1	Suspensions d'argile	78
3.5.2	Mousse	80
3.5.3	Carbopol, ketchup et moutarde	81
3.5.4	Conclusion sur le glissement des différents matériaux	84
3.6	Glissement d'un matériau modèle : l'émulsion	85
3.6.1	L'impact des tensioactifs et du type de liquide dans les émulsions	85
3.6.2	Impact de la concentration de la phase dispersée	87
3.6.3	Taille des gouttes	89
3.7	Impact des surfaces	89
3.7.1	Émulsion directe avec du SDS sur des surfaces de SiO_2	91
3.7.2	Émulsion directe avec du SDS sur des surfaces de C_xF_y	91
3.7.3	D'autres types d'émulsions sur les surfaces de C_xF_y	92
3.7.4	Surfaces de verre et PMMA	94
3.7.5	Surface de Black Silicon	96
3.8	Impact de la force normale	97
4	Glissement sur plan incliné	101
4.1	Résultats préliminaires	101
4.2	Impact du revêtement C_xF_y	105
4.3	Impact de la couche d'huile	106
4.4	Impact de la force normale	109
5	Glissement au-delà du seuil	111
5.1	Écoulement dans des capillaires	111
5.2	Écoulement dans une cellule de Couette	114
6	Élongation	117
6.1	Résultats de base	118
6.2	Impact de la vitesse	121
6.3	Analyse théorique	122
6.4	Couche de glissement	124
6.5	Impact du volume de l'échantillon	127
6.6	Impact de la concentration des émulsions	128
6.7	Élongation de la moutarde, du carbopol et du ketchup	129

6.8	Élongation des émulsions inverses	129
6.9	Discussion sur l'effet de la tension de surface et de la gravité	131
	Tension de surface	131
	Effet de la gravité	132
6.10	Reproductibilité	133
6.11	Conclusion	135
Conclusion		137
	Résumé des travaux effectués	137
	Mécanisme possible du glissement	138
	Perspectives	141
A Loi de comportement		143
A.1	Tenseur de contrainte et tenseur de déformation	143
A.2	Loi de comportement d'un fluide à seuil	145
B Écoulement dans différentes géométries et impact du glissement		147
B.1	Cisaillement simple	147
B.2	Écoulement entre deux disques parallèles	150
B.3	Écoulement dans une géométrie cône-plan	152
B.4	Écoulement entre deux cylindres coaxiaux	153
B.5	Écoulement dans une conduite	157
B.6	Écoulement sur un plan incliné	158
C Méthodes de mesures aux rhéomètres <i>Kinexus</i> et machine de traction <i>Ins-tron</i>		161
C.1	Méthodes de mesures aux rhéomètres	161
	C.1.1 Séquence de fluage	163
	C.1.2 Séquence d'élongation	163
C.2	Méthodes de mesures à la machine de traction électro-mécanique . . .	165
D Données de vélocimétrie par IRM		171
D.1	Écoulement dans des capillaires	171
D.2	Écoulement dans une cellule de Couette	191
E Élongation		193
E.1	Élongation du bulk	193
E.2	Couche de glissement	195
E.3	Ensemble des données	196
Bibliographie		207

Introduction

Au quotidien, nous sommes entourés de fluides : nous respirons de l'air, buvons de l'eau, ajoutons de la sauce sur nos plats ... La plupart des fluides sont sous forme de gaz ou de liquide. Pour étudier leur comportement, on les sollicite en leur appliquant un effort et on regarde leur réponse mécanique. Pour un fluide cisailé entre deux plaques parallèles en translation, l'effort appliqué est souvent quantifié par la contrainte de cisaillement τ , qui est la force appliquée par unité de surface. La déformation du fluide γ est définie comme le rapport entre le déplacement relatif entre deux plaques et la distance qui les sépare. On utilise le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ pour quantifier la vitesse d'écoulement. La relation entre τ et $\dot{\gamma}$ décrit le comportement du fluide. Quand le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ est proportionnelle à la contrainte de cisaillement, e.g., quand la force appliquée est doublée, le gradient de vitesse est doublé, le fluide est newtonien [1]. Le rapport contrainte - déformation, défini comme la viscosité, est donc constant quelle que soit la sollicitation. Un fluide newtonien, constitué par des éléments de taille moléculaire, présente une structure bien homogène jusqu'à cette taille. Dans ce cas le nombre de Knudsen, défini comme le rapport du libre parcours moyen d'une molécule et la longueur caractéristique du problème [2], est bien inférieur à 1.

Cependant, la linéarité entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse n'est pas toujours respectée chez certains matériaux, pour lesquels les paramètres physiques comme la viscosité peut changer en fonction de la contrainte de cisaillement [1]. Ces fluides s'appellent les fluides non newtoniens. En terme de structure, ils sont souvent constitués des éléments suspendus avec une taille micrométrique, qui est beaucoup plus grande qu'une molécule d'un fluide newtonien. Les fluides qui se trouvent dans la cuisine, comme le ketchup, la moutarde, et la mousse au chocolat ou ceux qui se trouvent dans la salle de bain, comme le dentifrice, la crème, la mousse à raser, etc., sont des fluides non newtoniens. Un fluide non newtonien peut être (i) rhéofluidifiant, comme le ketchup : dans ce cas plus on sollicite fortement plus il s'écoule facilement [1]; (ii) rhéoépaississant, comme une mélange de maïzena avec de l'eau, pour lequel la viscosité augmente avec la contrainte de cisaillement [3]; (iii) thixotrope, c'est-à-dire que sa viscosité, qui dépend de la structure du matériau, est variable mais en même temps réversible avec le temps [4], comme une suspension d'argile; (iv) un fluide à seuil, pour lequel il faut appliquer un effort suffisamment élevé pour le faire s'écouler [5]. Un fluide non newtonien peut avoir à la fois plusieurs de ces propriétés, comme par exemple une suspension d'argile, qui est un fluide à seuil thixotrope. Pour caractériser empiriquement la loi de comportement de ces fluides, qui est souvent plus compliquée que celle des fluides newtoniens, on utilise un rhéomètre avec une géométrie d'écoulement particulière dans laquelle on fait écouler le fluide (voir l'annexe B pour le rhéomètre et les différentes géométries); le rhéomètre applique une contrainte qu'il transmet à l'ensemble du matériau, et on mesure la déformation apparente du fluide au cours du temps pour en déduire son champ de vitesse.

Parmi tous les fluides non newtoniens, on trouve les fluides à seuil qui ont une propriété bien remarquable : au repos ils se comportent comme un solide élastique;

lorsqu'une contrainte supérieure à une valeur seuil leur est appliquée, ils se mettent à s'écouler [5]. Cette propriété présente un intérêt pratique pour l'industrie. Lorsqu'on utilise du dentifrice, on veut que le matériau sorte du tube lorsqu'on lui applique une pression : il s'écoule donc comme un liquide ; une fois posé sur la brosse à dent, on veut que la pâte garde sa forme au lieu de couler partout : il se trouve ainsi dans son état solide. D'une manière similaire, certains consommateurs préfèrent étaler de la crème sur leur visage avec les mains, alors qu'une crème qui n'a pas de seuil et qui s'écoulerait sous son propre poids serait beaucoup moins facile à contrôler. Pour expliquer ce comportement, on trouve dans les fluides à seuil des éléments de taille mésoscopique, supérieure à l'échelle des molécules constituant la phase continue du matériau. Une image possible pour expliquer les fluides à seuil est d'imaginer des particules mésoscopiques piégées dans une cage formée par des particules voisines [6]. Lorsque la contrainte appliquée dépasse une valeur critique, appelée la contrainte seuil τ_c , les contraintes locales moyennes (qui ne sont pas forcément équivalentes à la contrainte macroscopique) deviennent suffisamment élevées pour que la cage soit brisée et que le système puissent explorer une nouvelle microconfiguration [5, 7, 8]. On note que l'état «coincé» n'est pas la condition sine qua non de l'existence de la contrainte seuil : un système dilué dont les éléments suspendus présentent des interactions attractives peut aussi avoir une contrainte seuil [9]. Pour la plupart des fluides à seuil, l'application d'une contrainte supérieure à la contrainte seuil peut déformer les particules mésoscopiques du matériau. Les fluides à seuil peuvent donc également être rhéofluidifiants et présenter une relation non-linéaire entre déformation et contrainte. Pour décrire l'écoulement des fluides à seuil, on utilise dans cette thèse le modèle phénoménologique d'Herschel-Bulkley qui prend en compte ces deux éléments : contrainte seuil et rhéofluidification :

$$\tau < \tau_c \Rightarrow \dot{\gamma} = 0 \quad (1)$$

$$\tau > \tau_c \Rightarrow \tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Il existe aussi d'autres types de lois de comportement qui sont discutées à la section A.2 de l'annexe A. Cette description du système coincé s'applique à une large gamme de suspensions (à condition que la fraction volumique ou massique des éléments suspendus dépassent un seuil critique qui est propre à chaque matériau) : suspensions de sphères dures [10], gels de polymères [11], suspensions de colloïdes comme par exemple la bentonite [12], ou encore suspensions de sphères molles, comme par exemple du microgel [13] ou des émulsions [14].

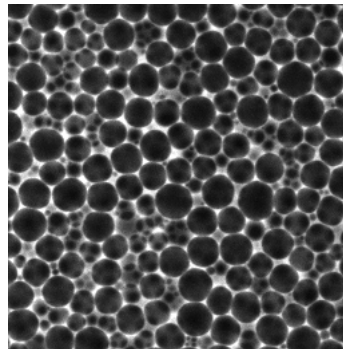


FIGURE 1 – Image d'une émulsion prise en microscope confocal. La taille de l'image est $80 \times 80 \mu\text{m}$ (82v% d'huile de silicone dispersée dans de l'eau stabilisé par du bromide de myristyltriméthylammonium appelé TTAB)

Pour concrétiser le concept d'un système coincé, on peut analyser la structure de l'émulsion qui est un exemple de fluide à seuil. Les émulsions, très utilisées en agroalimentaire, cosmétique, pharmaceutiques, etc., sont des mélanges de deux phases liquides [15] : une phase, appelée la phase dispersée, est composée de petites gouttelettes de taille micrométrique et l'autre phase, appelée phase continue, forme le fluide interstitiel qui entoure la phase dispersée. L'interface des deux phases est stabilisée par des tensioactifs, qui sont des molécules amphiphiles avec une partie hydrophile soluble dans l'eau et une partie hydrophobe soluble dans l'huile. Pour avoir une contrainte seuil non négligeable, la phase dispersée a une fraction volumique prédominante. Dans ce cas, les gouttelettes forment un réseau coincé. Comme les gouttelettes sont élastiques, les surfaces des gouttelettes sont aplaties à cause de l'écrasement par les gouttelettes voisines. La contrainte seuil augmente donc avec la fraction volumique de la phase dispersée (appelée aussi la concentration de l'émulsion dans cette thèse) et diminue avec la taille des gouttes [14].

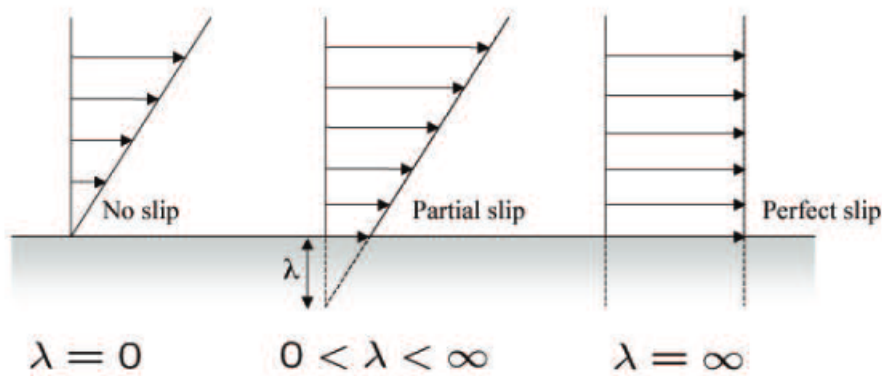


FIGURE 2 – Interprétation de la longueur de glissement λ [16].

Que ce soit pour un fluide newtonien ou non newtonien, la façon standard pour décrire l'écoulement des fluides est d'exprimer les équations de conservation, telles que la conservation de la masse, la conservation du moment et la conservation de l'énergie. Dans la géométrie considérée, on ajoute ensuite les conditions aux limites pour pouvoir résoudre les équations. Lorsque le nombre de Reynolds, défini comme le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses [17], est faible (typiquement inférieur à 1), on suppose qu'il y a continuité de la vitesse (vitesse tangentielle et normale) à l'interface (voir la figure 2 quand $\lambda = 0$) pour une surface immobile. Cependant, les conditions limites aux interfaces sont beaucoup plus que des conditions aux limites d'un problème mathématique : celles-ci doivent en effet pouvoir être dérivées de la connaissance des interactions microscopiques entre les molécules de la surface et celles des différents constituants du fluide complexe. Les conditions aux limites aux interfaces sont donc caractéristiques à la fois de la phase fluide ainsi que de la nature et de la géométrie de la surface [18].

D'autres conditions aux limites que la condition de non-glissement ont été observées : sur la figure 2, des profils de vitesse correspondant à un glissement partiel ou total ont été schématisés («Partial slip» et «Perfect slip»). Dans ce cas, il existe une vitesse relative entre le fluide et la surface du solide non nulle, appelée vitesse de glissement V_s . On constate qu'une longueur caractéristique b est reliée à la vitesse relative à l'interface liquide-solide ; cette longueur est la distance à l'intérieur du solide nécessaire pour extrapoler le profil de vitesse à zéro. Ainsi la longueur b peut

être utilisée pour décrire le comportement du glissement : $b = 0$ pour non glissement ; plus b est grand, plus le glissement est important ; enfin $b = \infty$ pour un glissement total, où le champ de vitesse est un écoulement bouch, ou «plug flow» (i.e., l'ensemble du fluide se déplace comme un bloc rigide). Le glissement des fluides newtoniens sur une grande variété de surfaces a été caractérisé théoriquement [19, 20] et expérimentalement [21, 22], mais nous ne ferons pas la revue de ces travaux ici et renvoyons le lecteur aux articles [19-22].

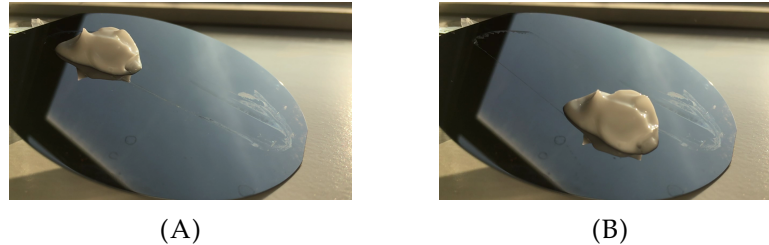


FIGURE 3 – Un bloc d’émulsion glisse sur un wafer de silicium incliné. L’émulsion est composée de 82v% d’huile de dodécane dispersé dans de l’eau avec du TTAB comme tensioactif.

Pour les fluides à seuil, différents types d’hétérogénéités peuvent aussi apparaître lors de leur écoulement : bande de cisaillement [23], fracture [24], et glissement [25]. Contrairement au glissement des fluides newtoniens, ces hétérogénéités présentent une taille qui est intermédiaire entre l’échelle atomique et l’échelle mésoscopique qui décrit les éléments suspendus des fluides à seuil. En particulier, il est souvent observé que les fluides à seuil se déplacent sous une petite contrainte de cisaillement, de telle sorte que le bulk reste non déformé. Comme nous pouvons observer sur la figure 3, un bloc d’émulsion placé sur un wafer de silicium incliné avance doucement sous l’effet de la gravité. Comme sa forme est conservée le long du parcours, on en déduit que le matériau reste dans son état solide ; pourtant le matériau est bien en train de se déplacer. Ce phénomène s’appelle le glissement. Dans une telle situation, il est donc possible de faire déplacer un fluide à seuil avec une contrainte plus faible que sa contrainte seuil. La loi de comportement du matériau (e.g., le modèle d’Herschel-Bulkley) basée sur un écoulement homogène et une hypothèse de non glissement aux limites est donc modifiée par la présence du glissement à la paroi du solide. L’émulsion n’est pas le seul matériau qui présente le glissement ; d’autres systèmes comme des suspensions de sphères dures [10, 26, 27] (des particules rigides suspendues dans un liquide) ou la mousse [28-31] (un système formé par des bulles séparées par du liquide) peuvent également présenter du glissement.

Le fait d’avoir un matériau qui glisse près de la paroi plutôt que de se déformer et s’écouler d’une manière uniforme dans son bulk (i.e., la partie du matériau loin de la paroi) peut être une source d’erreurs pour sa caractérisation. L’hypothèse de non glissement permet en effet d’éviter de faire une mesure locale du profil de vitesse car dans ce cas la connaissance de la vitesse aux deux interfaces permet, dans une géométrie simple comme la géométrie de cisaillement, d’obtenir le gradient de vitesse. C’est pourquoi il est parfois nécessaire de supprimer le glissement. Une méthode simple pour supprimer le glissement consiste à augmenter la rugosité de la surface, en mettant par exemple du papier de verre [32, 33]. Ici on définit la rugosité comme l’écart type des niveaux surface par rapport à un niveau de référence (choisi souvent comme le niveau moyen de la surface) [34]. Quand l’écart est large, la surface est considérée rugueuse ; quand il est faible, la surface est considérée lisse. Noter

qu'augmenter la rugosité n'est pas la seule manière de supprimer le glissement. On peut aussi modifier les interactions chimiques entre la surface et la suspension pour supprimer le glissement.

Pourtant, la présence incontournable du glissement dans la vie quotidienne mérite une compréhension approfondie. Le glissement est présent dans l'écoulement des globules rouges dans les vaisseaux sanguins [35]; comme les produits cosmétiques glissent dans les géométries d'écoulement lors de leur caractérisation, les scientifiques sont amenés à quantifier son impact pour ajuster la perception sensorielle déduite des mesures [36]; d'une manière similaire en agroalimentaire, le glissement doit aussi être pris en compte lors des mesures rhéométriques pour déduire la perception sensorielle chez les consommateurs [37]. Dans certaines situations, le glissement est même favorable : pour pomper du béton dans un tuyau à longue distance, on exploite le glissement pour diminuer l'effort de pompage [38]; pour fabriquer des surfaces auto-nettoyantes, les scientifiques greffes des nanotubes de carbones, du Teflon et des lubrifiants pour rendre ces surfaces glissantes [39].

Dans le cas d'un fluide newtonien, malgré la présence du glissement à l'approche de l'interface liquide-paroi, la structure du fluide reste identique dans son ensemble. Les éventuelles fluctuations de densité du fluide dues aux différences des potentiels d'interaction entre différentes molécules du fluide d'une part, et entre les molécules du fluide et de la surface d'autre part, sont alors confinées à une ou deux couches moléculaires [18]. En revanche, pour les fluides non newtoniens comme les fluides à seuil, les éléments qui constituent la structure du matériau possèdent une taille beaucoup plus grande que les molécules constituant la phase continue. Les échelles caractéristiques associées au glissement dans ces fluides sont également plus grandes que la taille moléculaire. Enfin, la complexité des lois de comportement des systèmes coincés et notamment l'existence d'une contrainte seuil pour les mettre en écoulement rend l'utilisation du concept de longueur de glissement b délicate. Pour une plage de contrainte comprise entre 0 et la contrainte seuil du matériau, un système coincé va glisser sur une surface lisse comme un bloc rigide pour donner une longueur de glissement b infinie. Au-delà de la contrainte seuil, le système est cisailé et b devient finie. Comme la longueur de glissement d'un système coincé cisailé à proximité d'une surface lisse évolue de façon inconnue, il est préférable de caractériser le glissement avec des paramètres autres que la longueur de glissement. Dans cette thèse on a choisi de caractériser le glissement avec l'évolution de la vitesse de glissement à l'interface en fonction de la contrainte à la paroi. Cette thèse considère seulement le glissement des systèmes coincés constitués des éléments suspendus de tailles micrométrique. Le glissement des fluides newtoniens, ainsi que les solutions de polymères qui perdent leur adhésion à la paroi à l'échelle moléculaire en glissant d'une manière «stick-slip» dépasse le cadre de celle-ci.

Dans ce manuscrit, on commence par présenter, au chapitre 1, un aperçu des travaux récents sur le glissement des fluides à seuil. On présente ensuite les matériaux et les méthodes de mesures au chapitre 2. Au chapitre 3 on décrit les résultats de mesures de glissement avec un rhéomètre. Au chapitre 4 on mesure le glissement des émulsions sur un plan incliné. Au chapitre 5 on présente les résultats de mesures de glissement dans des capillaires et une cellule de Couette par Vélocimétrie par IRM. On présente les expériences de traction de fluide à seuil au chapitre 6. Une synthèse des caractéristiques du glissement observé, est finalement proposée en conclusion.

Chapitre 1

États des connaissances sur le glissement des fluides à seuil

Dans ce chapitre, on commence par présenter les techniques de caractérisation du glissement. Historiquement, les méthodes de mesure indirectes ont d’abord été développées : ces méthodes mesurent des grandeurs macroscopiques tels que les gradients de vitesse, le débit volumique dans une conduite, etc. pour en déduire la vitesse de glissement grâce aux diverses hypothèses : écoulement permanent, profil de vitesse continu dans le bulk, etc. On présente ensuite les méthodes de caractérisation directes : observation directe, PIV (Particle Tracking Velocimetry), etc. On présente ensuite un aperçu de la connaissance actuelle sur le glissement des systèmes coincés qui ont utilisé ces techniques de mesures. Ces travaux étudient le glissement lorsque les fluides à seuil subissent un cisaillement simple. Pour étendre l’étude du glissement à la situation où le bulk subit un écoulement d’élongation, on présente quelques travaux récents sur l’élongation des fluides à seuil, et indique notamment les points à améliorer dans ces travaux pour induire un glissement à la paroi. Un plan de thèse sera annoncé à la section 1.5.

1.1 Caractérisation du glissement

1.1.1 Mesures macroscopiques

En 1931, M. Mooney propose une méthode pour mesurer la vitesse de glissement dans des capillaires [41]. Cette méthode est ensuite généralisée à la géométrie de Couette [42]. La méthode consiste à injecter des fluides dans des capillaires avec des rayons R différents, tout en gardant la contrainte à la paroi $\tau(R)$ constante. Son analyse suppose que (i) l’écoulement est permanent dans le capillaire; (ii) la contrainte ne dépend que de la pression d’injection et de la distance à l’axe central du capillaire; (iii) le fluide est décrit par une loi de comportement du type $\tau = f(\dot{\gamma})$ ou $\dot{\gamma} = f^{-1}(\tau)$; (iv) la vitesse de glissement V_s est déterminée par l’intersection du profil de vitesse à la paroi et dépend uniquement de la contrainte à la paroi $\tau(R)$. À la section B.5 de l’annexe B on a établi la relation entre la pression d’injection Δp , le rayon du capillaire R et la contrainte de cisaillement τ :

$$\tau_R = \frac{\Delta p R}{L} \frac{1}{2} \quad (1.1)$$

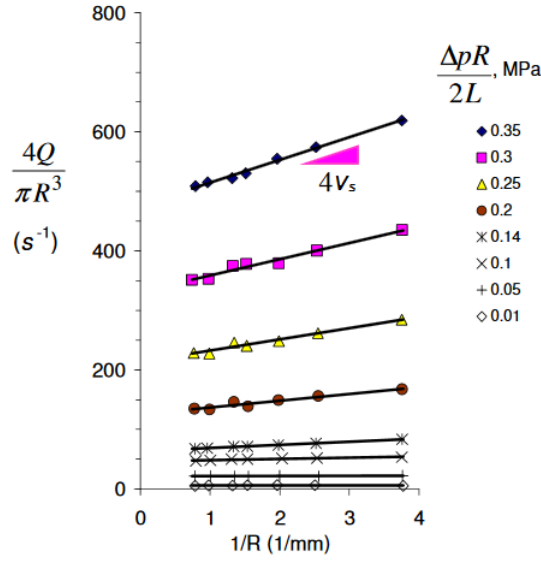


FIGURE 1.1 – Extrait des travaux de Faith A. Morrison [40]; gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma}_{\text{app}} = 4Q/\pi R^3$ en fonction de l'inverse du rayon du capillaire $1/R$; chaque couleur correspond à une contrainte près de la paroi $\tau(R) = \Delta p R/2L$ dont la valeur est indiquée dans la légende; la pente indique la vitesse de glissement V_s multipliée par 4.

où L est la longueur du capillaire. On peut donc exprimer le rapport du rayon dans le capillaire par un rapport de contrainte :

$$\frac{r}{R} = \frac{\tau(r)}{\tau(R)} \quad (1.2)$$

Le profil de vitesse V s'écrit :

$$V(r) = \dot{\gamma}r + V_s \quad (1.3)$$

Son intégration donne le débit Q :

$$Q = \int_0^R V(r) 2\pi r dr = \int_0^R (\dot{\gamma}r + V_s) 2\pi r dr \quad (1.4)$$

Grâce à l'équation 1.2, on peut faire le changement de variable :

$$r \rightarrow \tau = \frac{\tau(R)r}{R} \quad (1.5)$$

Comme le gradient de vitesse $\dot{\gamma} = f^{-1}(\tau)$, on peut réécrire l'équation 1.4. En réarrangeant on obtient :

$$\frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4}{R} V_s + \frac{4}{\tau^3(R)} \int_{\tau=0}^{\tau=\tau(R)} \tau^2 f^{-1}(\tau) d\tau \quad (1.6)$$

Le membre de gauche est le gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma}_{\text{app}}$, le premier terme du membre de droite est la contribution du glissement au gradient de vitesse et le deuxième terme du membre de droite correspond au profil de vitesse du bulk. Comme ce dernier est fonction uniquement de la contrainte, en faisant varier le rayon du capillaire R tout en gardant la contrainte à la paroi $\tau(R)$ constante, ce

terme ne varie pas. On peut tracer le gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma}_{\text{app}} = \frac{4Q}{\pi R^3}$ en fonction de $1/R$. Les courbes donnent alors des droites dont la pente est proportionnelle à la vitesse de glissement V_s :

$$V_s = \frac{1}{4} \frac{\partial \dot{\gamma}_{\text{app}}}{\partial (1/R)} \quad (1.7)$$

La figure 1.1 illustre les mesures de V_s pour différentes $\tau(R) = \Delta p R / 2L$. Pour chaque $\tau(R)$, $\dot{\gamma}_{\text{app}}$ est tracé en fonction de $1/R$ et on obtient bien une droite à chaque fois. On constate qu'à petites valeurs de $\tau(R)$ la pente est presque nulle; plus $\tau(R)$ est grande, plus la valeur absolue de la pente est grande, ce qui suggère une croissance de V_s en fonction de la contrainte à la paroi. Avec la méthode de Mooney on peut quantifier la vitesse de glissement V_s et mettre en évidence sa dépendance par rapport à la contrainte de cisaillement.

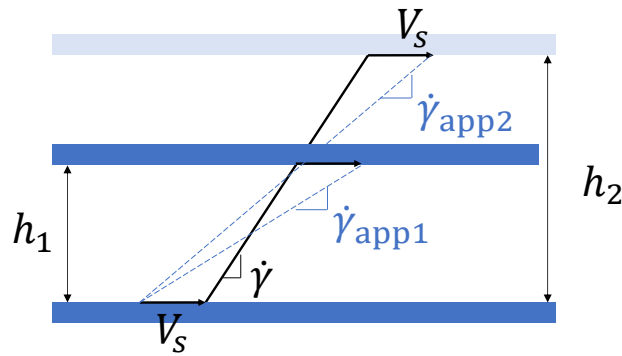


FIGURE 1.2 – Schéma adapté de la méthode de mesure de glissement proposée par Yoshimura et Prud'homme [43].

En 1988, A. Yoshimura et R. K. Prud'homme ont proposé de mesurer la vitesse de glissement pour les écoulements des fluides dans des géométries Couette et disques parallèles à partir de deux mesures de gap h différents [43]. Le gap, appelé aussi entrefer, est défini comme la distance entre les deux parois. Les auteurs ont fait l'hypothèse que le gradient de vitesse effectif dans le bulk $\dot{\gamma}$ et la vitesse de glissement V_s ne dépendent que de la contrainte imposée. Quand le glissement est présent sur les deux parois, le gradient de vitesse apparent s'écrit [44] (voir la figure 1.2) :

$$\dot{\gamma}_{\text{app}} = \dot{\gamma} + \frac{2V_s(\tau)}{h} \quad (1.8)$$

On peut effectuer les mesures avec deux entrefers h_1 et h_2 différents sous la même contrainte τ pour obtenir deux gradients de vitesse apparents $\dot{\gamma}_{\text{app1}}$ et $\dot{\gamma}_{\text{app2}}$. On en déduit la vitesse de glissement :

$$2V_s(\tau) = \frac{\dot{\gamma}_{\text{app1}} - \dot{\gamma}_{\text{app2}}}{\frac{1}{h_1} - \frac{1}{h_2}} \quad (1.9)$$

Noter que quand l'hypothèse sur la dépendance de la vitesse de glissement sur la contrainte n'est pas vérifiée, e.g., la vitesse de glissement n'est pas identique des

deux côtés de l'entrefer, cette méthode ne fonctionne pas.

Avec cette méthode il est possible d'obtenir la vitesse de glissement quelle que soit la contrainte imposée. On note que quand la contrainte τ est inférieure de la contrainte seuil τ_c , le matériau ne s'écoule pas, i.e., le gradient de vitesse du bulk $\dot{\gamma} = 0$. Dans ce cas le gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma}_{app}$ vient entièrement de la vitesse de glissement V_s et on peut déduire V_s à partir d'une seule expérience selon la relation :

$$V_s(\tau) = \frac{\dot{\gamma}_{app} h}{2} \quad (1.10)$$

À partir de ces travaux sur le calcul de la vitesse de glissement, nous avons analysé l'impact du glissement d'un fluide à seuil dans le cas d'un écoulement entre deux plans parallèles en translation et un écoulement entre deux disques parallèles en rotation. Les détails se trouvent aux sections B.1 et B.2 de l'annexe B.

En conclusion, ces travaux exploratoires ont permis de quantifier le glissement avec des techniques de mesures macroscopiques. Néanmoins, ces techniques font l'hypothèse que le glissement aux parois est le seul facteur qui contribue à la discontinuité du profil de vitesse, alors qu'en pratique d'autres types d'écoulements hétérogènes tels que la fracture, la bande de cisaillement, etc., peuvent également avoir lieu ; ces écoulements "localisés" qui ne peuvent pas être mesurés macroscopiquement par le rhéomètre peuvent être interprétés à tort comme un glissement à la paroi. Afin d'avoir des mesures d'écoulements au sein du fluide, il est nécessaire de développer des méthodes d'imagerie pour visualiser directement le champ de vitesse.

1.1.2 Mesures directes

Observation à la surface de l'échantillon

Une méthode simple de visualisation consiste à observer la surface du matériau pendant son écoulement. Pour un matériau contenu dans une géométrie cône-plan (décrite à la section B.3 de l'annexe B), A. Magnin et J-M. Piau ont placé une marque verticale à la périphérie de l'échantillon [45]. Cette marque se déforme suite à l'application d'une contrainte (voir la figure 1.3). En présence de cisaillement mais en l'absence de glissement, la marque n'est plus verticale mais reste toujours continue à l'interface de l'échantillon/paroi ; en l'absence de cisaillement mais en présence de glissement sur la surface inférieure, on voit que la ligne reste toujours verticale et devient discontinue entre le matériau et la surface inférieure ; en présence à la fois de cisaillement dans le bulk et de glissement aux deux surfaces, la ligne s'incline et devient discontinue aux deux interfaces. Enfin différents effets induisant des écoulements non homogènes tels que la fracture, la bande de cisaillement, sont aussi visibles grâce à cette méthode. On note que cette méthode n'est pertinente que si l'interface matériau/air est bien régulière, e.g., elle ne présente pas de courbure. Sinon il devient difficile d'observer la déformation de la marque verticale. Une autre hypothèse de cette méthode est que l'écoulement à la paroi est représentative de l'écoulement au bulk. En utilisant ces résultats, Kalyon et al. [46] ont trouvé des résultats en accord avec les données obtenues par la technique de A. Yoshimura et R. K. Prud'homme. H.M. Princen a aussi appliqué la méthode de Magnin et Piau à une cellule Couette pour établir la relation entre la vitesse de glissement et la contrainte à

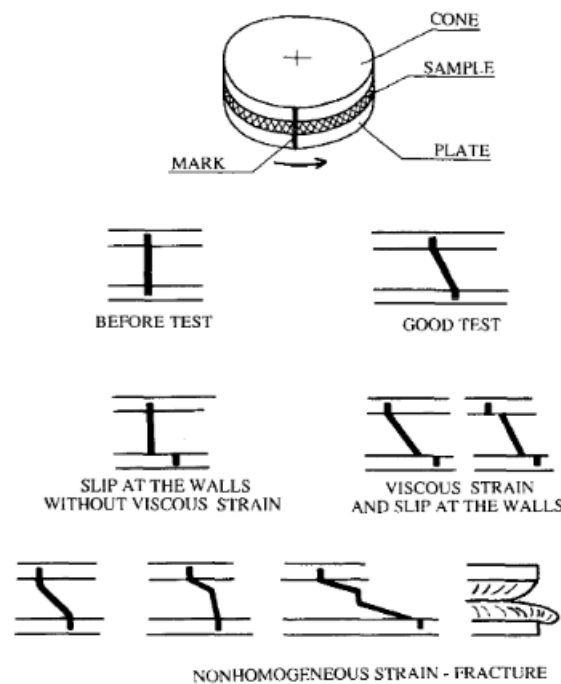


FIGURE 1.3 – Description de Magnin et Piau pour apprécier la qualité de l'écoulement du carbopol dans une géométrie cône-plan [45] (voir la description de cette géométrie à la section B.3 de l'annexe B).

la paroi [47]. Quand la contrainte imposée est insuffisante pour faire écouler l'échantillon mais suffisante pour induire un glissement, on constate que cette marque verticale conserve sa forme mais se déplace avec l'échantillon par rapport à la surface lisse comme un bloc rigide. Ce phénomène a été observé avec l'émulsion dans une géométrie plan-plan dans nos travaux au chapitre 3.

Imagerie basée sur des particules traceurs

Les méthodes d'imagerie basées sur des particules traceurs (PTV, Particules Tracking Velocimetry) sont utilisées pour mesurer l'écoulement du matériau. Les particules, emportées par l'écoulement du matériau sont détectables avec une caméra ou un microscope. Le dispositif et un exemple des images brutes sont présentés sur la figure 1.4A : les points blancs sur la figure 1.4A(b) entre les deux lignes indiquent le chemin parcouru par les particules. En analysant ces images on obtient les profils de vitesse présentés sur la figure 1.4B. De plus, comme les dispositifs d'imagerie sont couplés avec un rhéomètre, les auteurs ont relié les profils de vitesse à la contrainte imposée. La géométrie peut être cône-plan [48, 49], disques parallèles [50] et microcanal [51]. La résolution spatiale, limitée par la profondeur du champ du microscope, peut atteindre 700 nm [52]. Néanmoins, cette méthode ne s'applique qu'aux échantillons optiquement transparents.

Vélocimétrie par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique)

Développée pour visualiser les écoulements localisés des fluides, la vélocimétrie par IRM est une méthode non-invasive pour visualiser directement les profils de vitesse même si le matériau est optiquement opaque. La résolution spatiale peut atteindre 10 μm et il faut quelques minutes pour obtenir un profil de vitesse bien

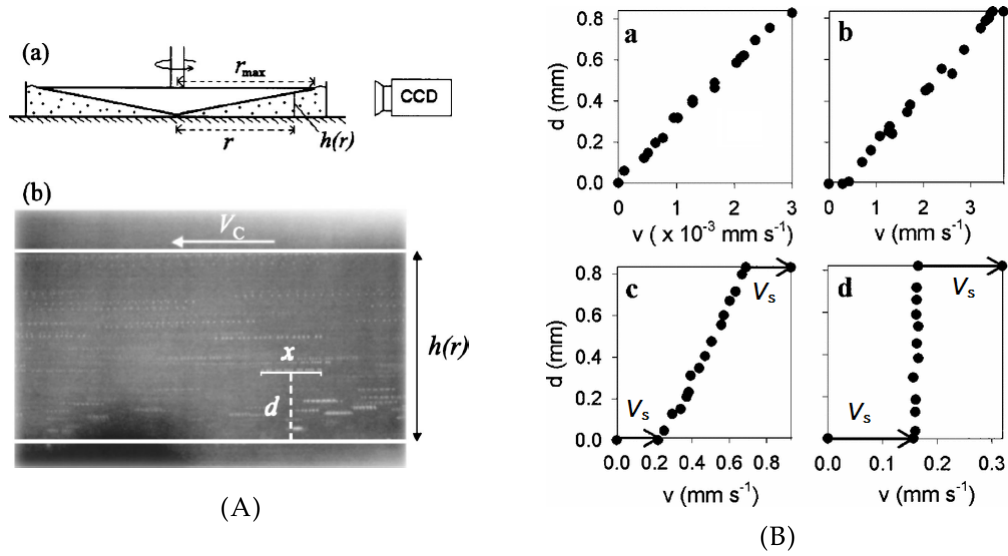


FIGURE 1.4 – (A) Dispositif expérimental et images de particules au sein du fluide dans les travaux de Meeker et al. [48]. (a) La géométrie cône-plan couplée avec une caméra CCD; le matériau contient des petites sphères en verre (diamètre d'environ $10\ \mu\text{m}$) qui réfléchissent la lumière; le plan focal de la caméra est à la position r à l'intérieur de l'échantillon. (b) Résultat typique obtenu par superposition de 20 images successives étalées sur 20 s. (B) Profils de vitesse du micro-gel (réseaux de chaînes d'acrylates avec des unités d'acides méthacrylique; la densité, non précisée dans la légende de la figure dans son article original, est soit $0.0085\ \text{g g}^{-1}$ soit $0.038\ \text{g g}^{-1}$) à différentes contraintes imposées (surfaces rugueuses : a, $\tau/\tau_c = 1.05 \pm 0.2$; surfaces lisses : b, $\tau/\tau_c = 1.7 \pm 0.1$, c, $\tau/\tau_c = 1.3 \pm 0.2$, d, $\tau/\tau_c = 0.9 \pm 0.2$ où τ_c représente la contrainte seuil du matériau).

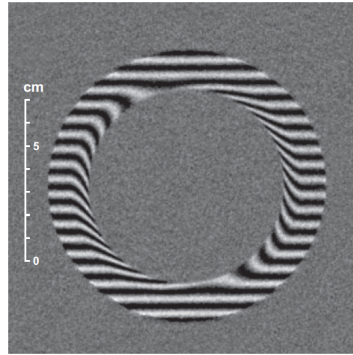


FIGURE 1.5 – Image 2D de l'écoulement d'une suspension d'argile dans une cellule de Couette [53]; l'anneau qui contient les lignes noires indique la position du gap qui lui contient le matériau cisailé; les lignes noires sont virtuelles et indiquent la déformation du matériau.

résolu [54] (les résolutions spatiales et temporelles dépendent des paramètres de la séquence, tels que la durée d'une impulsion, le temps de séparation entre deux impulsions et le gradient de champs magnétique). Avec une telle résolution temporelle il est difficile de mesurer des écoulements transitoires mais on peut obtenir des profils de vitesse des écoulements permanents. La technique a été décrite en détail par P. T. Callaghan [55, 56], S. Rodts [57] et P. Coussot [58]. La vélocimétrie par IRM est basée sur l'IRM (l'Imagerie par Résonance Magnétique), qui est elle-même basée sur la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). La RMN exploite le fait que certains noyaux atomiques ont un spin nucléaire non nul. Placés dans un champ magnétique statique B , ces spins sont alignés suivant B et sont dans un état d'équilibre. Ils émettent un rayonnement lorsqu'ils reçoivent des impulsions électromagnétiques B_1 perpendiculaire à B . Ces rayonnements sont ensuite enregistrés. On les quantifie par les temps de relaxation, i.e., les temps caractéristiques pour que les spins retrouvent leur état d'équilibre. En général, on suit les temps de relaxation des protons qui existent abondamment dans les milieux aqueux et qui dépendent fortement de leur environnement chimique (nature et distance aux voisins, etc.). Pour relier l'environnement chimique à la position d'un proton considéré, on ajoute des gradients de champ magnétique en plus du champ magnétique fixe. En pratique cela consiste à installer des bobines métalliques autour de l'échantillon. Comme les temps de relaxation suite aux impulsions électromagnétiques dépendent de la somme du champ fixe et gradient, on peut remonter à la position du proton considéré grâce aux signaux acquis. En présence des mouvements collectifs des atomes, l'IRM détecte un déphasage du signal qui est relié linéairement à la vitesse locale. La vélocimétrie par IRM exploite cette propriété pour mesurer la vitesse de déplacement du proton. Comme mentionné au début de cette section, cette méthode est particulièrement utile pour visualiser les profils de vitesse au sein du matériau. Cependant le dispositif est assez coûteux. La figure 1.5 présente la déformation de lignes virtuelles parallèles d'une suspension d'argile dans une cellule de Couette obtenue grâce à la technique de vélocimétrie par IRM. On observe que le fluide proche du cylindre intérieur en rotation est plus déformé que le reste du matériau. La vélocimétrie en IRM permet de quantifier le glissement à la fois en plug flow, où le bulk reste non déformé et l'ensemble du matériau se déplace comme un bloc rigide, et en régime de cisaillement, où le bulk est cisailé.

Vélocimétrie par ultrasons

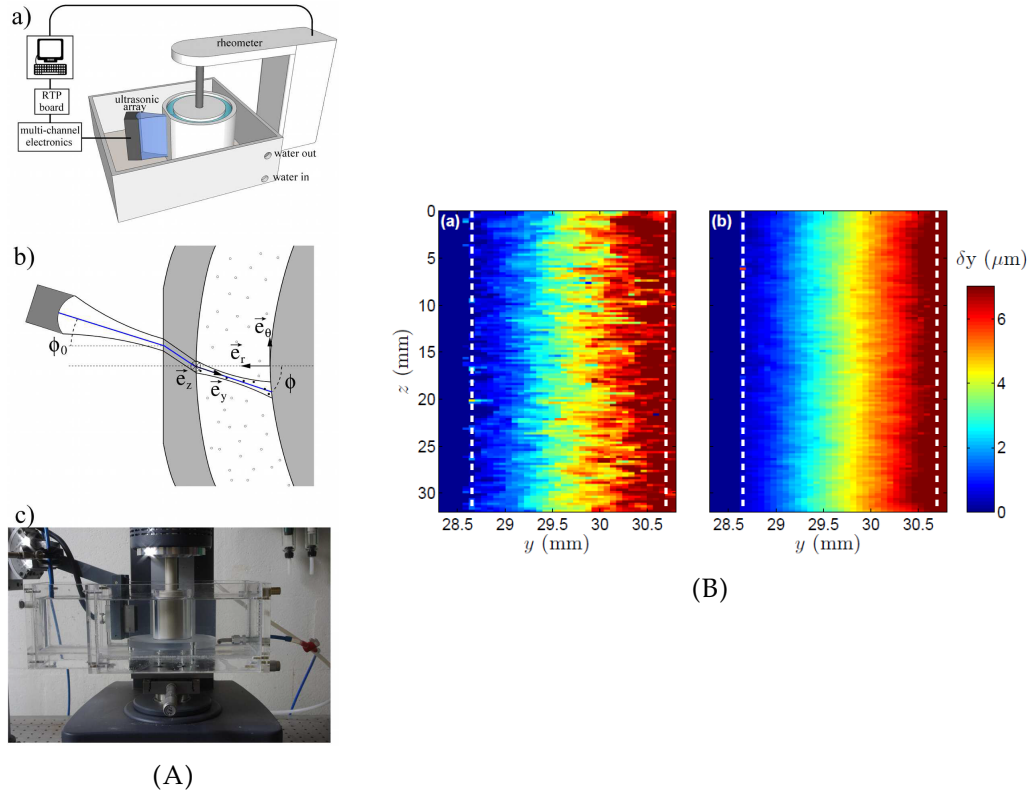


FIGURE 1.6 – Installation et résultats de l'expérience de vélocimétrie en ultrason de T. Gallot et al. [59]. (A) a) Dispositif expérimental; b) vue de dessus de la cellule Couette; le chemin parcouru par l'onde ultrasonore est tracé; c) image réelle de l'installation. (B) Carte de vitesse dans la cellule Couette obtenue par vélocimétrie à ultrason; les lignes pointillées indiquent la position de la paroi solide du cylindre extérieur de la cellule; à gauche : carte de vitesse obtenue par deux images de signal successives enregistrées par la sonde ultrasonore; à droite : carte de vitesse calculée en moyennant les données sur 200 images de signal successives.

La vélocimétrie par ultrasons constitue une autre alternative permettant de mesurer la vitesse de glissement pour des échantillons optiquement transparents ou non. La méthode consiste à envoyer des impulsions ultra-sonores dans l'échantillon en écoulement puis enregistrer le signal sonore en retour. Une analyse par corrélation des speckle ultrasonores donne la vitesse de déplacement du fluide [60]. La résolution spatiale, qui dépend de la longueur d'onde de l'onde acoustique, peut atteindre de l'ordre de $40\ \mu\text{m}$ et la résolution temporelle est entre $0.02\ \text{s}$ et $2\ \text{s}$. Cette haute résolution temporelle permet de visualiser des écoulements transitoires. La figure 1.6 présente le dispositif expérimental et le champ de vitesse obtenu par ultrasons. La sonde reçoit le signal sous forme d'une série de cartographies de "speckle" qui résultent de l'interférence des ondes planes réfléchies par le matériau. En analysant ces cartes on obtient les profils de vitesse illustrés sur la figure 1.6B [59]. T. Divoux et al. ont utilisé cette technique pour mesurer le glissement des carbopols en écoulement transitoire [61, 62] et la vitesse de glissement à la paroi au-delà de la contrainte seuil du matériau (quand le bulk se met à s'écouler) [63].

Near-field Laser Doppler Velocimetry

Si les méthodes précédentes sont utilisées pour mesurer le champ de vitesse à l'intérieur du matériau en écoulement, la méthode de Near-field Laser Doppler Velocimetry est conçue pour mesurer spécifiquement l'écoulement à l'interface entre le matériau et la surface du solide [64, 65]. Cette méthode consiste à envoyer de la lumière évanescente à l'interface matériau-paroi ; la lumière diffusée qui contient de l'information sur la vitesse est enregistrée et analysée. La résolution spatiale peut descendre à l'ordre de quelques dizaines de nm et la résolution temporelle dépend de l'échantillonnage de la caméra et du dispositif optique (source de la lumière évanescente). Cette technique présente une haute résolution spatiale pour mesurer la vitesse de glissement à l'interface, mais les dispositifs sont relativement difficile à mettre en place.

1.2 Connaissance actuelle du glissement

En 1922, Bingham a constaté que quand une suspension s'écoule sur des surfaces lisses, il y a « *a lack of adhesion between the material and the shearing surface. The result is that there is a layer of liquid between the shearing surface and the main body of the suspension.* » [66]. Depuis cette date, plus de 50 000 articles sont parus pour discuter du glissement des suspensions (selon Google Scholar en limitant sur le glissement des suspensions). Dans cette section, on présente quelques travaux sur le glissement des matériaux modèles tels que mousses, suspensions de sphères dures, les émulsions et les microgels. On note que l'étude du glissement des suspensions ne se limite pas à ces matériaux ; elle a également été menée dans des systèmes biologiques comme par exemple dans les vaisseaux sanguins : e.g., dans les travaux de Vlahovska et al., les auteurs ont notamment discuté du fait que l'écoulement des globules rouges non sphériques fait migrer ces éléments vers le centre du vaisseau et en même temps les collisions entre eux redistribuent leurs positions et les font diffuser vers la couche proches de la paroi [35].

1.2.1 Glissement des mousses

La mousse est une dispersion de bulles d'air dans un liquide. Quand la fraction volumique des bulles est au dessus de $2/3$, la mousse commence à avoir une contrainte seuil [69]. En terme de structure la mousse est un mélange de deux phases (air et liquide), stabilisé par des tensioactifs. Les mousses se déstabilisent au cours du temps [69] : le temps de vie d'une mousse peut varier entre quelques secondes et plusieurs heures. Pour la description du glissement, on introduit le nombre capillaire $Ca = \mu V_s / \gamma$ où V_s est la vitesse de déplacement de la bulle individuelle par rapport à la paroi (qu'on peut confondre avec la vitesse de glissement) et γ la tension de surface à l'interface eau/air.

La mousse présente un glissement sur certains types de surface lisse. La figure 1.7A présente le glissement d'une monocouche de mousse sur une surface lisse de PMMA (Polyméthacrylate de méthyle). On constate que pour une mousse avec une faible fraction volumique ϕ ($\phi < 0.9$, appelée aussi mousse liquide) et des bulles de petites tailles ($R = 60 \mu\text{m}$, $85 \mu\text{m}$ et $145 \mu\text{m}$; suffisamment petite pour pouvoir toujours considérer des bulles avec une forme sphérique sans distorsion), il y a une dépendance linéaire entre la force F et la vitesse de glissement V_s dû à l'écoulement de Stokes entre la bulle et la paroi ; on verra plus tard que ce comportement ressemble à celui des sphères dures en suspension dans un liquide [31]. Quand les bulles sont

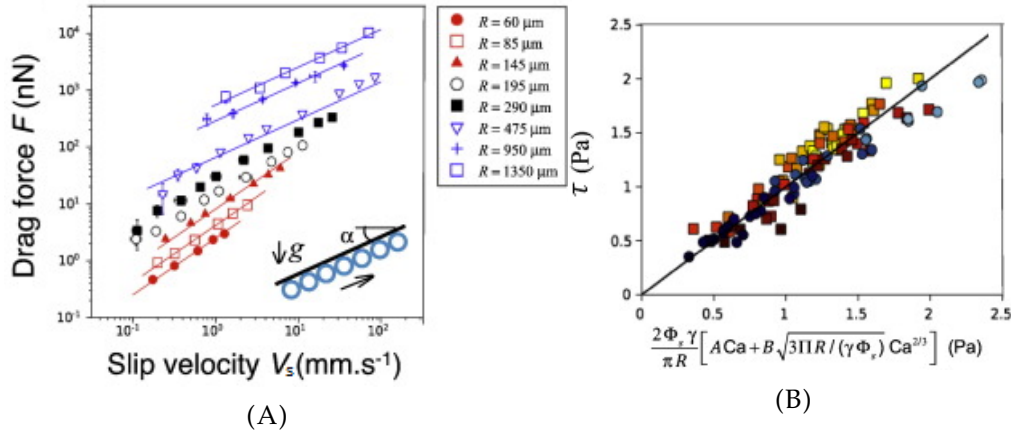


FIGURE 1.7 – Données de Le Merrer et al. [31]. (A) Force subie par une monocouche de bulles d'air qui glisse le long d'une surface lisse hydrophile en fonction de la vitesse de glissement; les diamètres des bulles sont indiqués dans la légende; les lignes rouges correspondent à la modélisation par la fonction linéaire $F \sim V_s$ et les lignes bleues correspondent à $F \sim V_s^2$; l'insert en bas à droite est le schéma de l'expérience. (B) Contrainte de cisaillement τ pour une mousse 3D qui glisse sur une paroi lisse pour différentes pressions osmotiques normalisées par la pression capillaire (pression entre la phase liquide et la phase gazeuse) Π/P_c ; le nombre capillaire $Ca = \mu V_s / \gamma$ (μ est la viscosité du fluide interstitiel et γ la tension de surface); les symboles bleus correspondent aux bulles avec comme rayon $R = 41 \mu$ m et $\Pi/P_c \leq 0.01$ tandis que les symboles jaunes-oranges correspondent à $R = 58 \mu$ m et $\Pi/P_c \leq 0.02$.

grandes ($R = 475 \mu$ m, 950μ m et 1350μ m), τ dépend de la somme de deux termes : un premier en Ca et un deuxième en $Ca^{2/3}$ [31]. Ce deuxième terme, initialement trouvé par F. P. Bretherton [70] (son travail théorique n'a pas tenu compte de la nature chimique de la surface), provient de la friction entre la bulle et la paroi [70]. Le résultat a d'abord été trouvé pour une mono-couche de bulles contenues dans l'eau (le schéma est illustré sur l'insert de la figure 1.7A) puis généralisé pour une mousse 3D (figure 1.7B).

Quand $\phi = 0.9$, la mousse est dite «sèche». Dans ce cas Princen et Kiss ont trouvé que le terme lié à la friction entre la bulle et la paroi donne une dépendance en $\tau \sim Ca^{1/2}$ dans le cas d'une émulsion [28], qui présente une structure similaire aux mousses (gouttelettes d'une phase suspendues dans une autre). La différence sur l'exposant par rapport à une mousse liquide trouvé par Bretherton est probablement due à la mobilité du liquide à l'interface des bulles [29]. Cette mobilité, quantifiée par le module élastique de la surface en extension, détermine si la condition limite de la surface de bulle est une condition de glissement ou de non glissement [69]. Expérimentalement, il est possible de modifier la mobilité de l'interface en changeant les tensioactifs. La figure 1.8 montre les résultats expérimentaux de Denkov et al. sur la relation entre la contrainte (redimensionnée par le rayon des bulles et la tension de surface) en fonction de Ca (exprimé en fonction de la vitesse de glissement V_s) des mousses avec différents tensioactifs. La valeur de la puissance m indique une dépendance en $2/3$ pour les interfaces mobiles et proche de $1/2$ pour les interfaces immobiles.

Quand une mousse sèche avec des interfaces rigides (immobiles) glisse près

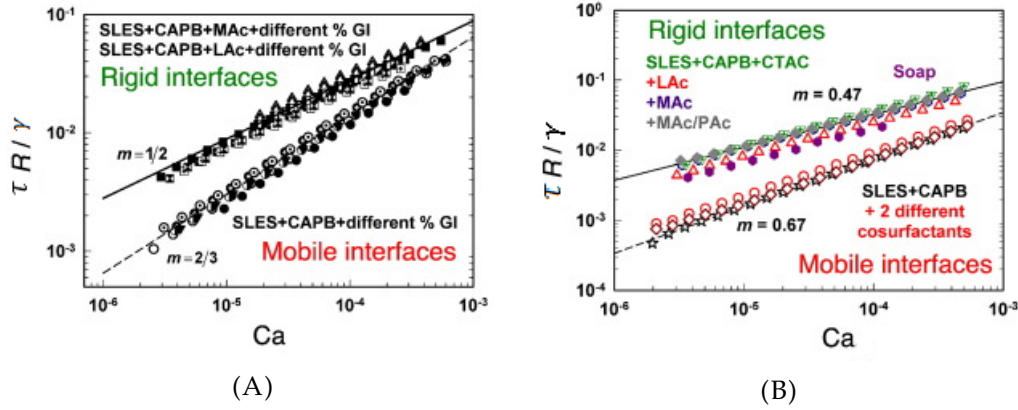


FIGURE 1.8 – Données de Denkov et al. [67]. Contrainte τ normalisée par γ/R (γ la tension de surface et R le rayon de la bulle) en fonction du nombre capillaire Ca pour les mousses sèche ($\phi = 0.9$) avec des interfaces mobiles ou immobiles (indiqué dans les figures). (A) Avec différents tensioactifs et concentrations du glycérol. (B) Avec différents tensioactifs.

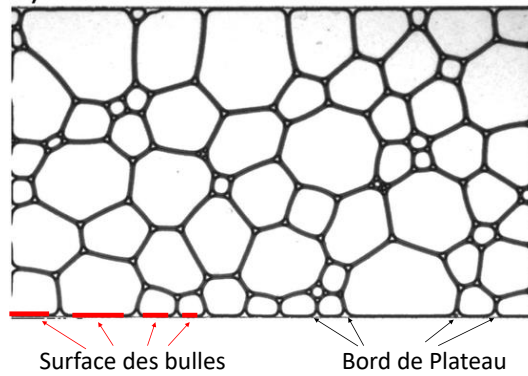


FIGURE 1.9 – Schéma d'une mousse confinée par des parois [68]. La surface des bulles qui sont en contact avec la paroi ainsi que les bords de Plateau sont indiqués.

d'une paroi lisse qui ne développe pas d'interactions particulières avec la mousse, Denkov et al. montrent que τ dépend d'une somme d'un terme en $Ca^{1/2}$ (terme de friction) et un terme moins dominant en $Ca^{0.7}$ [30]. Le terme en $Ca^{0.7}$ est attribué à la dissipation de l'énergie à l'intersection des interfaces (bord de Plateau). La non dominance du terme en $Ca^{0.7}$ est cohérent avec les résultats de la figure 1.8, avec des exposants ($2/3$ et 0.67) qui sont proches de 0.7 . Récemment Cantat et al. ont proposé que τ dépend de la somme d'un premier terme en $Ca^{1/3}$ et un deuxième en $Ca^{2/3}$ avec le premier terme qui dépend de la friction du film et le deuxième terme qui dépend de la friction du bord de Plateau [71].

En résumé, la dissipation d'énergie lors du glissement de la mousse a probablement 3 origines différentes : la viscosité du fluide interstitiel dans le cas des bulles individuelles et des mousses liquides, la friction à l'interface liquide-air, et la friction du bord de Plateau dans le cas des mousses sèches (voir un schéma de la mousse sur la figure 1.9 pour la position des interfaces et des bords de Plateau). L'impact de la nature chimique de la surface du solide n'a pas été beaucoup étudié mais la

mobilité de la surface des bulles semble jouer un rôle important sur le glissement de la mousse.

1.2.2 Glissement d'une suspension de sphères dures colloïdales

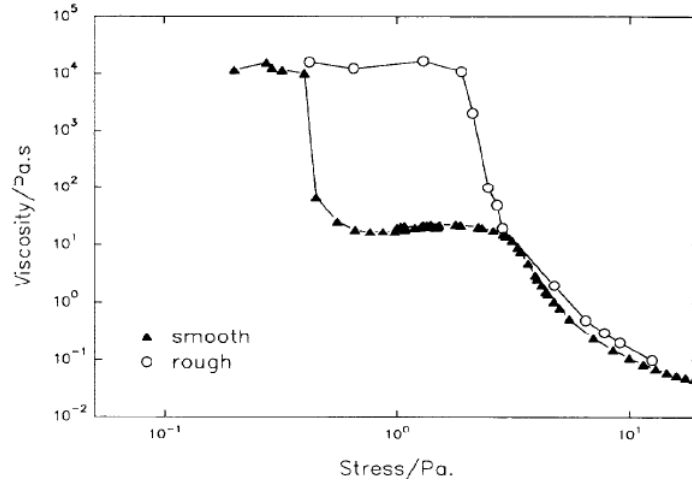


FIGURE 1.10 – Données de Buscall et al. [32]. Viscosité apparente en fonction de la contrainte d'une suspension de sphères dures colloïdales (taille moyenne 157 nm) mesurée au rhéomètre avec une cellule Couette avec un cylindre intérieur de surface rugueuse (○, la rugosité n'est pas précisée dans l'article [32]) et lisse (▲) (voir le texte pour la nature chimique des surfaces).

Les suspensions de sphères dures colloïdales ont été utilisées comme matériaux modèles pour étudier le glissement. Le matériau modèle le plus utilisé est la suspension de sphères de PMMA dont taille est de l'ordre de 100 nm ; ces sphères sont revêtues de polymères sur leur surface. Quand la concentration volumique ϕ est élevée, une contrainte seuil apparaît dans ces matériaux (les suspensions avec ϕ en dessous de 0.3 n'ont pas de seuil [72, 73]). Cependant, ϕ est limité par les volumes exclus des sphères : la *random close packing* fraction $\phi_{\text{rcp}} = 0.67$ définit la limite supérieure de la fraction volumique des sphères quand elles sont monodisperses en tailles. Buscall et al. [32] ont observé le glissement sur une surface lisse en acier inoxydable ; en couvrant les surfaces par un papier de verre (dont la rugosité n'est pas précisée dans l'article [32]) les auteurs ont réussi à supprimer le glissement. Pour des valeurs petites et intermédiaires de ϕ ($\phi \lesssim 0.58$), Ballesta et al. [27] ont trouvé qu'une rugosité de l'ordre de la taille des particules ne suffit pas pour supprimer le glissement mais seule une surface striée avec une rugosité de l'ordre du micron (i.e., 10 ordres de grandeur supérieur à celui du diamètre d'une sphère) permet de supprimer le glissement.

Pour mesurer le glissement, Buscall et al. ont utilisé une géométrie de Couette au rhéomètre. La figure 1.10 montre une comparaison de la viscosité en fonction de la contrainte imposée par le rhéomètre entre un cylindre intérieur rugueux et lisse (papier de verre pour la surface rugueuse et la surface en acier inoxydable pour la surface lisse). On observe une différence de viscosité pour des contraintes autour de 1 Pa. Cette différence peut être due à du glissement sur le cylindre à paroi lisse. En effet, la viscosité apparente est calculée en divisant la contrainte de cisaillement par le gradient de vitesse apparent. En présence de glissement, le gradient de vitesse apparent est plus grand qu'en l'absence de glissement pour la même contrainte, ce qui

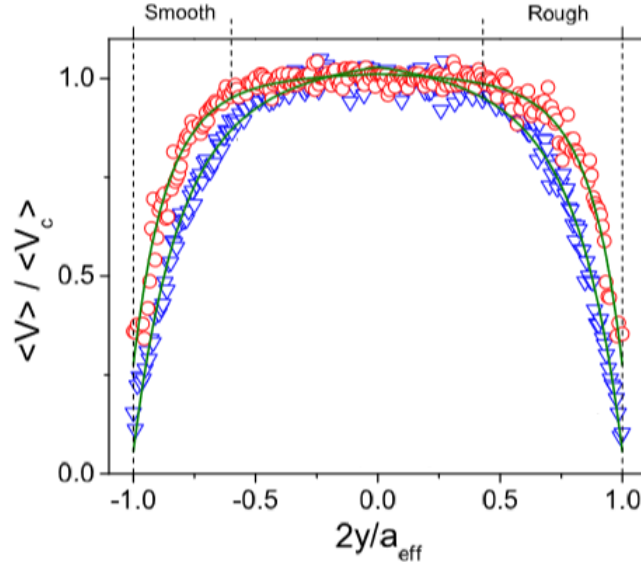


FIGURE 1.11 – Vitesse d’écoulement moyenne (sur une durée de 10 s à 20 s selon la vitesse d’écoulement) $\langle V \rangle$ redimensionnée par la vitesse moyenne au centre du canal en fonction de la position réduite (y est la position en coordonnée cartésienne, a_{eff} est la mi-largeur réduite du canal définie par $a_{\text{eff}} = a - \bar{D}_{\text{coat}} - \bar{D}/2$ avec les diamètres des sphères $\bar{D} = 2.6 \mu\text{m}$ et $\bar{D}_{\text{coat}} = 2.8 \mu\text{m}$ pour des parois rugueuses et $a_{\text{eff}} = a - \bar{D}/2$ pour des parois lisses) pour des parois lisses ($\circ$) et rugueuses (∇).

fait diminuer la viscosité apparente. Leur expérience montre qu’une surface lisse sur la paroi extérieure de la cellule de Couette ne produit pas de glissement. L’explication est basée sur la force de centrifugation, qui pousse les éléments en suspension vers la paroi extérieure; cette migration crée la couche de glissement sur la paroi intérieure et fait adhérer les éléments sur la paroi extérieure. Ceci suggère donc que le glissement est associé à une déplétion en particules solides le long des cylindres.

Isa et al. [74] ont fait écouler une suspension de sphères dures dans un capillaire de section carrée. La figure 1.11 montre les profils de vitesse enregistrés au microscope avec une résolution spatiale d’environ 50 nm. On observe des zones cisailées proches des parois ($2y/a_{\text{eff}} = -1$ et 1) et un plug flow au centre. Proches des parois on voit également une différence des profils entre les deux types de surface, avec une vitesse d’écoulement sur des parois lisses (verre borosilicate) qui est supérieure à celle à l’approche des parois rugueuses (verre greffé de colloïdes avec une rugosité de la taille des particules). La vitesse non nulle à l’intersection des profils avec des parois lisses avec les positions des parois indiquent la présence de glissement. À partir de ces profils, les auteurs ont déduit une loi de comportement qui n’est pas cohérente avec celle déduite des mesures au rhéomètre.

Ballesta et al. ont utilisé une géométrie cône-plan d’un rhéomètre couplé à un microscope. La figure 1.12A montre les courbes d’écoulement des suspensions à différentes concentrations ϕ sur différents types de surface. La surface lisse est une surface en verre et la surface rugueuse est une surface en verre revêtue d’une monocouche de colloïdes, dont la rugosité vaut environ la taille des particules suspendues. Pour la plus petite concentration $\phi = 0.52$ on trouve une relation linéaire entre la contrainte τ et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}_a$ puis une rhéofluidification à haut $\dot{\gamma}_a$. Par ailleurs, les courbes d’écoulement en surface rugueuse et lisse se superposent. Pour

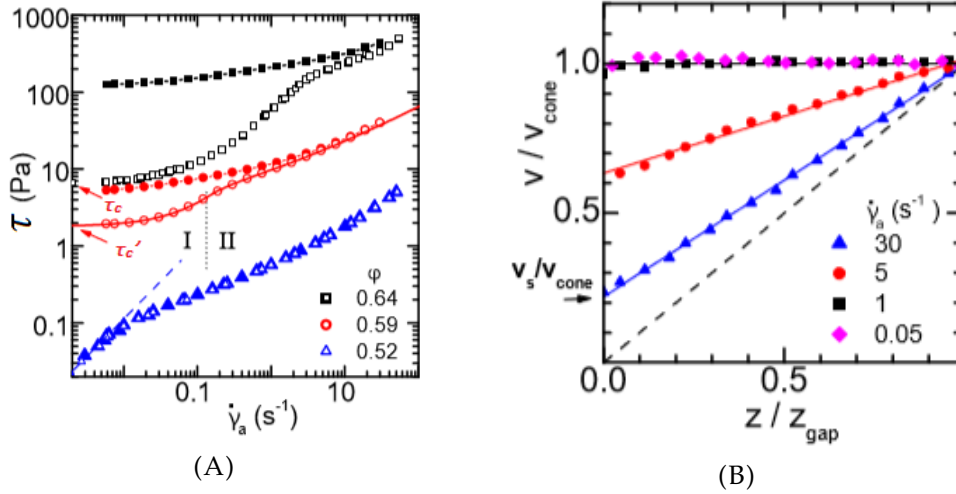


FIGURE 1.12 – Résultats de Ballesta et al. [10]. (A) Courbes d'écoulement mesurées au rhéomètre avec une géométrie cône-plan pour des suspensions de sphères dures colloïdales (taille moyenne 138 nm) à différentes fractions volumiques ϕ ; la surface du cône est toujours traitée rugueuse tandis que la surface inférieure est rugueuse (■, ●, ▲) ou lisse (□, ○, △). (B) Profils de vitesse pour $\phi = 0.59$ de la figure 1.12A normalisés par la vitesse imposée par la surface du cône en fonction du gap réduit pour différents gradients de vitesse $\dot{\gamma}_a$ imposés; la flèche indique la vitesse de glissement V_s pour $\dot{\gamma}_a = 30 \text{ s}^{-1}$ et la ligne pointillée indique le profil de vitesse sans glissement pour un fluide newtonien.

des concentrations plus élevées les résultats pour les deux surfaces deviennent différents. En surface rugueuse le comportement suit le modèle d'Herschel-Bulkley (voir l'annexe A pour ce modèle), mais en surface lisse l'écoulement apparent suit un comportement décrit par le modèle de Bingham (voir la section A.2 de l'annexe A pour les modèles d'écoulement des fluides à seuil). La figure 1.12A suggère également une croissance du seuil de glissement (contrainte minimale à imposer à l'échantillon pour observer le glissement) avec la concentration, que les auteurs ont confirmé avec des échantillons à différentes concentrations (figure 1.13B). Ce seuil de glissement τ'_c définit la contrainte minimale à appliquer à l'échantillon sur la paroi lisse pour observer un écoulement apparent. Pour confirmer l'existence du glissement, les auteurs ont utilisé un microscope pour visualiser l'écoulement des particules. La figure 1.12B montre les profils de vitesse enregistrés au rayon $r = 2.5 \text{ mm}$ de la géométrie cône-plan (le rayon total de l'échantillon est $R = 20 \text{ mm}$) pour un échantillon de concentration $\phi = 0.59$. On observe des profils linéaires quel que soit le gradient de vitesse imposé $\dot{\gamma}_a$, mais le gradient de vitesse au bulk est toujours inférieur à $\dot{\gamma}_a$ à cause du glissement. Pour les petits $\dot{\gamma}_a$ (1 et 0.05), la pente des profils devient nulle et l'écoulement devient un écoulement bouchon. Pour décrire la vitesse de glissement V_s , les auteurs proposent une loi du type Bingham [26] :

$$\tau = \tau'_c + \beta V_s \quad (1.11)$$

où τ'_c est le seuil de glissement et β est un paramètre lié à l'écoulement du fluide interstitiel dans la couche entre la surface de la paroi et la première couche de sphères. Les auteurs ont fait varier la fraction volumique ϕ pour mettre en évidence ses effets

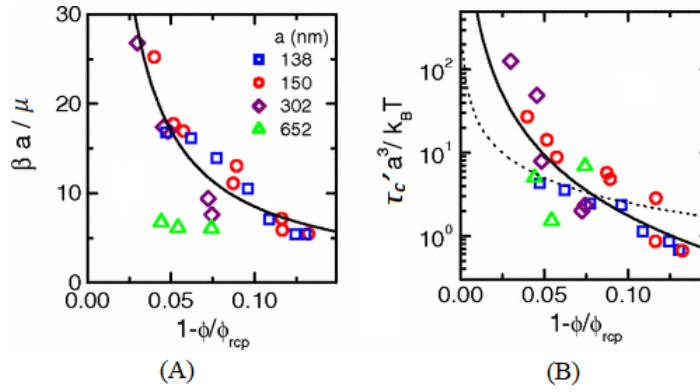


FIGURE 1.13 – Données de Ballesta et al. [10]. (A) Coefficient β normalisé par la taille moyenne des particules en suspension a et la viscosité du fluide interstitiel μ en fonction de $1 - \phi / \phi_{rcp}$; la ligne continue correspond à $\beta a / \mu = 0.9 (1 - \phi / \phi_{rcp})^{-1}$; (B) Seuil de glissement τ'_c normalisé par a^3 , constante de Boltzmann k_B et la température T en fonction de $1 - \phi / \phi_{rcp}$; la ligne pointillée correspond à $\tau'_c \sim \Pi$ et la ligne continue correspond à $\tau'_c \sim \Pi^{2.43}$. La taille des particules a est indiquée dans la figure.

sur τ'_c et β . La figure 1.13 montre que $\beta a / \mu$ et $\tau'_c a^3 / k_B T$ sont tous les deux décroissants en fonction de $1 - \phi / \phi_{rcp}$. Les auteurs attribuent la variation de β à la déplétion des particules proche de la paroi : plus ϕ est grand, plus la pression osmotique est grande, ce qui fait diminuer la quantité de liquide présent dans la couche de glissement. Les auteurs supposent que l'épaisseur moyenne de cette couche de glissement δ est fixée par la pression osmotique Π qui dépend de ϕ . Cela donne la relation $\beta a / \mu = 0.9 (1 - \phi / \phi_{rcp})^{-1}$ qui modélise bien les données expérimentales (voir la figure 1.13A). On note qu'il est possible de calculer l'épaisseur de la couche de glissement $\delta = \mu / \beta$ avec la viscosité du solvant $\mu = 2.3 \text{ mPa s}$, mais les données de la figure 1.13A fournissent déjà un rapport entre δ et le diamètre des particules a : pour une taille moyenne (e.g., $a = 138 \text{ nm}$), δ varie entre environ 5 nm et 27 nm quand ϕ passe de sa plus grande à sa plus petite valeur. Il est difficile d'obtenir une corrélation claire entre a et δ à partir de la figure 1.13A. Quant à la valeur τ'_c , la figure 1.13B suggère une décroissance de τ'_c quand la concentration ϕ diminue. Ceci suggère que τ'_c est probablement lié à la friction de Coulomb, dans ce cas le bulk exerce une pression pour appuyer les sphères contre la paroi via la pression osmotique $\Pi(\phi)$, et $\tau'_c \sim \Pi$. La figure 1.13 indique que τ'_c suit plutôt une tendance $\tau'_c \sim \Pi^{2.43}$. L'origine physique de ce phénomène n'est pas discutée plus en détail dans l'article [10].

1.2.3 Glissement d'une émulsion

L'émulsion constitue le matériau modèle principal étudié dans ce manuscrit. En 1985, H. M. Princen a publié des travaux détaillés sur l'écoulement des émulsions dans une cellule de Couette [47]. La structure théorique des émulsions en 2D à différentes concentrations est schématisée sur la figure 1.14. Au repos ($\tau = 0$) les gouttelettes des émulsions restent non déformées pour $\phi = 0.9069$ et compressées pour une grande concentration $\phi > 0.9069$. Quand une contrainte est appliquée, une déformation supplémentaire est observée, alors que les surfaces de la première couche des gouttelettes qui sont en contact avec la surface sont aplaties et développent un film de liquide d'épaisseur δ . Le liquide est donc cisailé dans ce film, et voit en

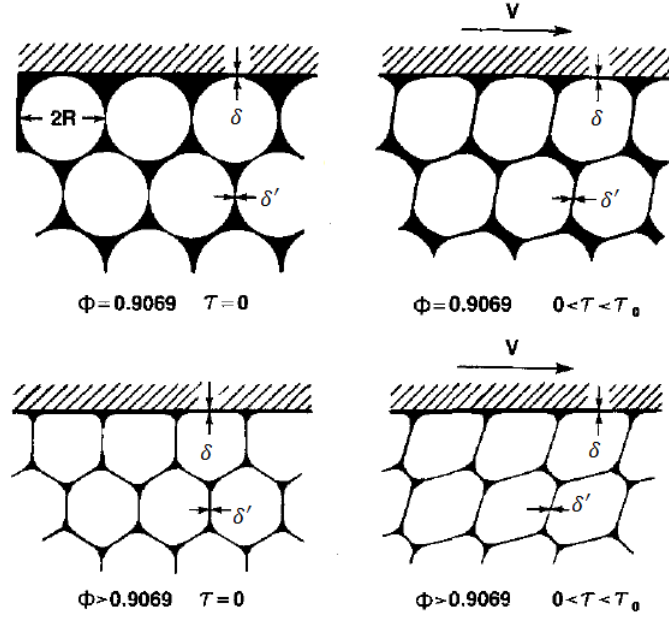


FIGURE 1.14 – Extrait de l'article de H.M.Princen [47] : empilement de gouttes en 2D pour deux concentrations d'émulsions au repos (à gauche) et en mouvement (à droite); l'épaisseur de la couche de glissement est δ ; l'épaisseur du film de liquide interstitiel entre les gouttes est δ' .

même temps des «puits de liquides» sur son chemin; ces «puits de liquides» sont des espaces entre les gouttelettes. Comme δ est beaucoup plus petite que la taille d'une gouttelette, ces puits de liquides apparaissent très profonds par rapport à l'épaisseur de liquide δ dans la couche de glissement, et l'effet de ces espaces inter-gouttelettes est négligeable par rapport à l'écoulement de lubrification dans la couche δ .

En plus de la détermination de la structure théorique des émulsions, Princen a réalisé des mesures en cisillant des émulsions dans une géométrie de Couette pour tracer la loi de comportement du glissement. La surface lisse pour induire le glissement est celle du cylindre intérieur en rotation avec un revêtement de SiO_2 . En tenant compte de la surface totale des gouttes aplaties contre la paroi, Princen a obtenu à une épaisseur δ d'environ 20 nm pour de petites contraintes; au-delà, il a montré que δ augmente avec la contrainte. En plus des mesures rhéologiques, Princen a également coloré la surface de l'échantillon pour visualiser la déformation des émulsions lors du cisaillement; cette méthode est proche de la méthode de visualisation présentée à la section 1.1.2. La figure 1.15A montre la variation de la fluidité près de la paroi du cylindre intérieur (le cylindre en rotation) de la cellule de Couette ϕ_w en fonction de la contrainte τ . La fluidité ϕ_w est définie par :

$$\phi_w = \frac{V_s}{\tau} = \frac{\delta}{\mu} \quad (1.12)$$

où μ est la viscosité du fluide dans la couche de glissement. Sur la figure 1.15A on voit que ϕ_w augmente très rapidement en fonction de τ quand celui-ci est proche de $\tau = 0$; comme cette augmentation proche de $\tau = 0$ semble être plus grande qu'une augmentation linéaire et que $\phi_w = V_s/\tau$, on en déduit qu'il y a une augmentation de V_s en fonction de τ . Après cette croissance rapide ϕ_w augmente presque linéairement en fonction de τ , ce qui veut dire que V_s ne varie plus en fonction de

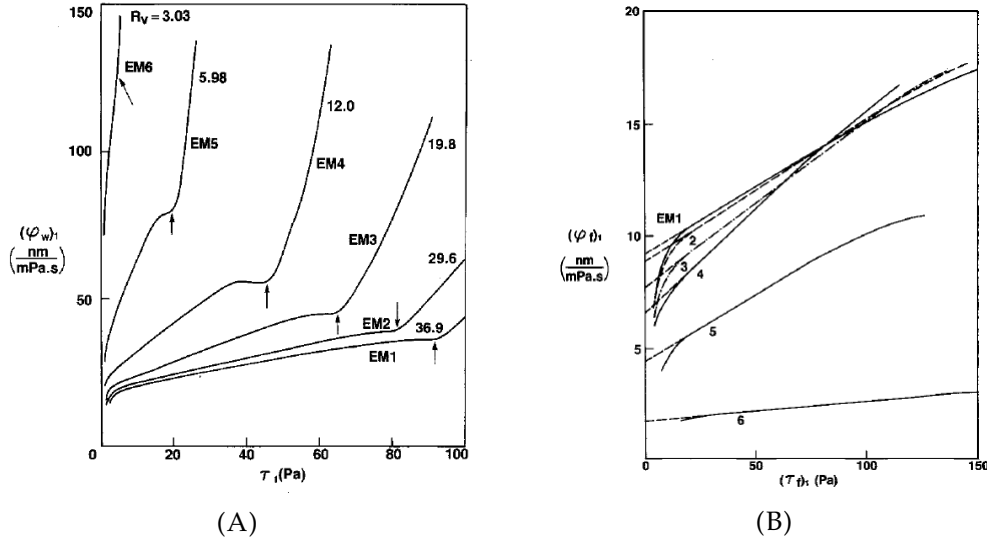


FIGURE 1.15 – Résultats de Princen [47]. (A) Fluidité de la couche de glissement en fonction de la contrainte pour des émulsions à concentrations décroissantes de 97.36v% en phase dispersée (EM1) à 75.25v% (EM6); les flèches indiquent la contrainte seuil. (B) Fluidité et contrainte redimensionnées en tenant compte de la surfaces totales des gouttes aplaties contre la paroi.

τ . Ensuite ϕ_w subit une variation forte autour de la contrainte seuil τ_c (donc une forte variation de V_s autour de la contrainte seuil) avant de remonter très rapidement au-delà de la contrainte seuil de l'émulsion τ_c (V_s augmente de nouveau en fonction de τ). L'auteur a remarqué l'existence d'une contrainte seuil de glissement τ'_c en dessous de laquelle aucun écoulement ne se produit (i.e., les courbes n'interceptent pas $\tau = 0$ mais démarrent avec une valeur de contrainte supérieure à 0); il a expliqué l'origine physique de τ'_c par la petite rugosité résiduelle des surfaces lisses qui empêche le mouvement des gouttelettes des émulsions. Comme ϕ_w est proportionnelle à δ quand μ est constante, la croissance linéaire de ϕ_w en fonction de τ suggère l'augmentation de l'épaisseur δ . En comparant les 6 courbes, on constate que l'épaisseur augmente quand la concentration diminue, et l'auteur pense qu'en première approche c'est l'effet de la variation de la surface totale des gouttes aplaties contre la paroi : plus l'émulsion est concentrée, plus la région totale de l'écoulement lubrifié est grande. En effet, les contraintes τ de la figure 1.15A sont calculées à partir du couple mesuré et la surface de contact entre l'échantillon d'émulsion et la surface du cylindre; cette surface est la même pour toutes les émulsions. Mais l'auteur pense qu'il faut corriger les contraintes τ en divisant les contraintes de la figure 1.15A par le rapport entre la surface totale des gouttes aplaties contre la paroi et la surface de contact échantillon/surface du cylindre pour chaque émulsion. En faisant cette correction il obtient les courbes sur la figure 1.15B. Cette fois-ci la tendance est inversée : l'épaisseur de la couche devient une fonction décroissante de la concentration. L'auteur pense que la contrainte déterminée par le rhéomètre est d'autant moins précise que la concentration de l'émulsion est petite sans pour autant conclure sur l'effet de la concentration sur le glissement. Dans le même article [47] Princen a fait varier la tension de surface des interfaces eau-huile des émulsions et la taille des gouttes. L'auteur a principalement regardé l'effet de la tension de surface sur la contrainte seuil τ_c mais la discussion sur le glissement reste limitée. Ses travaux nous ont inspirés pour l'étude du glissement des émulsions, notamment sur les paramètres de

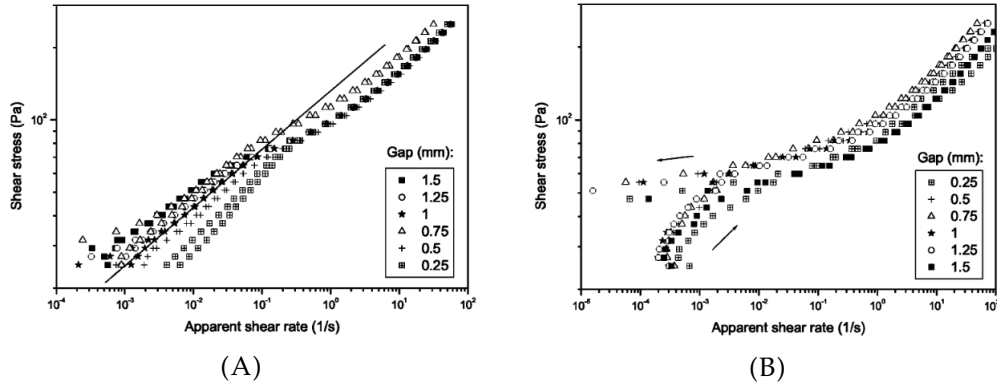


FIGURE 1.16 – Données de Bertola et al. [75]. Courbes d'écoulement de l'émulsion déterminées avec rampes de contraintes dans une géométrie Couette à différents gaps (indiqués dans la légende) sur (A) des surfaces en acier inoxydable et lisses (rugosité non précisée) et (B) des surfaces rugueuses avec un papier de verre dont la rugosité est de $200\text{ }\mu\text{m}$. La ligne droite de pente 4 en échelle log-log sur la figure 1.16A est tracée pour guider l'analyse.

l'émulsion à faire varier.

Plus tard, Bertola et al. [75] ont mesuré le glissement de l'émulsion au rhéomètre avec une géométrie de deux disques parallèles. Ils ont appliqué des rampes de contraintes croissantes et décroissantes entre 25 Pa et 250 Pa ; à chaque niveau de contrainte, un temps de pause de 20 s est respecté. Avec des surfaces lisses (figure 1.16A, surface lisse en acier inoxydable), on observe que les courbes d'écoulement avec la rampe de contrainte croissante se superpose à celles avec la rampe décroissante, ce qui indique, d'après les auteurs, que pour chaque point des courbes d'écoulement on a atteint un régime permanent. En revanche, sur des surfaces rugueuses, les courbes d'écoulements avec une rampe de contrainte croissante voient une croissance rapide pour les petites contraintes ($\leq 50\text{ Pa}$), alors que la rampe de contrainte décroissante tend vers de petits gradients de vitesse (en dessous de $1 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$) avec une valeur de contrainte finie ($\approx 50\text{ Pa}$). On note que pour une telle valeur de gradient de vitesse, il est difficile d'obtenir un régime d'écoulement permanent. Les auteurs n'ont toutefois pas discuté en détail de cet aspect. Sur des surfaces lisses (figure 1.16A), les auteurs observent que pour les petites valeurs de contraintes (en-dessous de 50 Pa environ), les courbes d'écoulement se superposent presque, et ils en concluent qu'on obtient un régime permanent pour cet intervalle de contrainte; alors qu'avec les surfaces rugueuses, les courbes d'écoulement pour cet intervalle de contrainte ne sont pas superposées, et ils en concluent qu'il y a pas d'écoulement permanent. Le fait d'observer des gradients de vitesse en régime permanent pour de petites valeurs de contrainte sur des surfaces lisses alors qu'en surface rugueuse aucun point du régime permanent dans cet intervalle de contraintes n'est observé suggère que l'émulsion présente un glissement aux petites valeurs de contraintes. Sur la figure 1.16A, pour les rampes de contraintes croissantes à $\tau \leq 50\text{ Pa}$, on observe aussi qu'à petites contraintes et pour une contrainte donnée, plus le gap est petit plus le gradient de vitesse apparent est grand. Cette tendance est en accord avec le schéma de Yoshimura et Prud'homme illustré sur la figure 1.2 : à contrainte fixe le gradient de vitesse apparent diminue avec l'augmentation du gap. Cette différence est moins visible à hautes valeurs de contraintes, pour lesquelles le glissement devient négligeable par rapport à l'écoulement du bulk. On

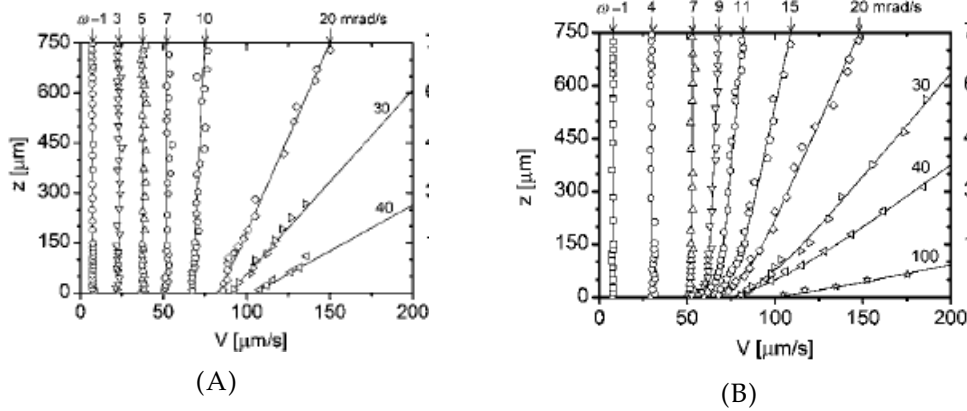


FIGURE 1.17 – Données de Seth et al. [50]. Profils de vitesse de l'émulsion dans une géométrie de disques parallèles avec une surface supérieure ($z = 750 \mu\text{m}$) rugueuse (rugosité $20 \mu\text{m}$) et différentes surfaces inférieures ($z = 0 \mu\text{m}$). (A) Surface lisse en verre (rugosité $< 5 \text{ nm}$) sans revêtement, considérée comme répulsive par rapport aux gouttelettes de l'émulsion. (B) Surface lisse en verre revêtue de polymères considérée comme faiblement adhérente.

pourra alors utiliser la méthode de Yoshimura et Prud'homme expliquée à la section 1.1.1 pour calculer la vitesse de glissement et voir sa dépendance par rapport à la contrainte. À partir des données expérimentales, Bertola et al. obtiennent que la vitesse de glissement dépend de la contrainte en puissance de 4.2. Concernant l'intervalle de confiance de cet exposant, les auteurs indiquent que cet exposant fluctue légèrement avec l'entrefer, sans précision quantitative. Une telle dépendance, non observée par Princen et al., suggèrent une augmentation très sensible de la vitesse de glissement avec la contrainte.

Avec la méthode de la vélocimétrie par ultrason, Bécu et al. [76] ont mesuré le glissement d'une émulsion directe (gouttelettes d'huiles dans l'eau) dans une géométrie Couette avec des surfaces lisses en plexiglas. Les mesures ont permis d'obtenir directement la vitesse de glissement V_s près de la paroi intérieure de la cellule. Comme le système est couplé au rhéomètre, les auteurs ont aussi obtenu les contraintes associées. En faisant l'hypothèse que le glissement provient du cisaillement du liquide interstitiel près de la paroi, les auteurs ont obtenu une épaisseur de la couche de glissement $\delta = 50 \text{ nm}$ pour des contraintes en-dessous de la contrainte seuil et $\delta = 2 \mu\text{m}$ pour les contraintes au-dessus. Les auteurs ont expliqué cette différence d'épaisseur par la centrifugation : à grande contrainte, le cylindre intérieur de la cellule Couette tourne très rapidement et les gouttelettes d'huiles, dont la densité est plus élevée que l'eau, se migrent vers l'extérieure, ce qui crée une déplétion de gouttelettes près de la paroi.

En utilisant une autre technique d'imagerie (Dynamic Light Scattering et effet Doppler. Cette technique n'est pas décrite dans cette thèse) et toujours avec une cellule Couette en plexiglas, Salmon et al. [77] ont mesuré la vitesse de glissement d'une émulsion directe diluée (20v%) et d'une émulsion concentrée (75v%) sur les parois intérieure et extérieure de la cellule. La phase dispersée est de l'huile et la phase continue est un mélange de glycérol/eau avec une viscosité plus élevée que celle de l'huile. En faisant les mêmes hypothèses sur l'existence de la couche de glissement et sur la viscosité du film de liquide que Bécu et al., les auteurs ont obtenu une épaisseur de glissement de $30 \mu\text{m}$ à la paroi intérieure et $80 \mu\text{m}$ sur la paroi extérieure; les deux épaisseurs sont grandes devant la taille des gouttelettes ($2 \mu\text{m}$).

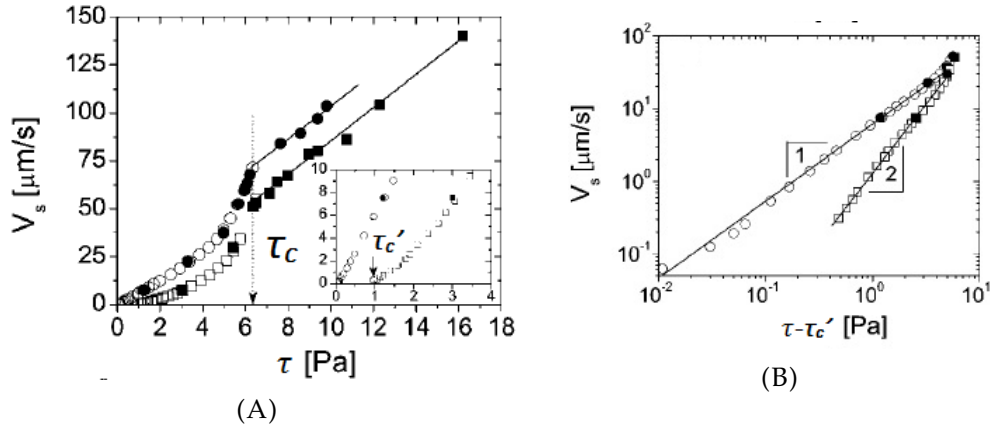


FIGURE 1.18 – Données de Seth et al. [50]. (A) Vitesse de glissement de l'émulsion sur des surfaces revêtues de polymères faiblement adhérentes ($\square$, $\blacksquare$) et des surfaces de verre non-adhérentes ($\circ$, $\bullet$) en fonction de la contrainte; l'insert illustre un zoom de la figure principale près du seuil de glissement; les données proviennent de l'imagerie directe (symboles pleins) ou des mesures au rhéomètre (symboles vides). (B) Vitesse de glissement en fonction de l'excès de contrainte.

La relation entre la vitesse de glissement et la contrainte est linéaire. Les auteurs proposent quelques suggestions qui peuvent expliquer la déplétion des gouttelettes dans une telle distance : migration des gouttelettes due à la présence de la paroi rigide et la collision entre les gouttelettes; un gradient de concentration de gouttelettes à l'approche de la paroi plutôt qu'un film de liquide interstitiel. La différence des épaisseurs entre la paroi intérieure et l'extérieure est probablement due à la rotation de la paroi intérieure : comme la densité de la phase continue est plus élevée elle migre vers l'extérieure, ce qui augmente l'épaisseur du liquide sur la paroi extérieure. Concernant l'émulsion concentrée à 75v%, les auteurs ont trouvé une épaisseur de glissement qui varie linéairement avec la contrainte : elle varie de $0.03 \mu\text{m}$ à $0.09 \mu\text{m}$ quand la contrainte varie de 200 Pa à 600 Pa. D'après les auteurs cette augmentation est soit liée à l'absorption du liquide dans la couche de glissement depuis le bulk, soit liée à diminution de la viscosité du liquide dans la couche de glissement.

Plus récemment, Seth et al. [78] ont mesuré le glissement d'émulsion sur différents types de surfaces avec une méthode d'imagerie couplée à un rhéomètre équipé d'une géométrie à disques parallèles (voir la section B.2 de l'annexe B). L'imagerie a une résolution de $0.15 \mu\text{m}$ dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation et environ $2 \mu\text{m}$ dans la direction de l'axe de rotation. La figure 1.17A présente les profils de vitesse obtenus pour une émulsion sur une surface de verre et la figure 1.17B présente les résultats sur une surface de verre revêtue de polymère. Les gouttelettes d'émulsion (l'huile de silicone) dispersées ne doivent pas adhérer à la surface du verre qui est hydrophile et recouverte du fluide interstitiel, mais doivent adhérer à la surface revêtue de polymères, qui est hydrophobe [47]. Sur la figure 1.17A, on observe qu'à petites vitesses, il y a un glissement total de l'émulsion manifesté par un écoulement bouchon. La vitesse d'écoulement du bulk est identique à celle de la vitesse appliquée par la surface supérieure (vitesse à $z = 750 \mu\text{m}$). Comme la taille d'une gouttelette d'émulsion est environ $1.5 \mu\text{m}$ ce résultat montre que la première couche de l'émulsion glisse sur la surface du solide ($z = 0$). À haute vitesse imposée ($\omega \geq 20 \text{ mrad s}^{-1}$), les profils de vitesse sont composés d'un glissement à la paroi

plus un cisaillement du bulk. Des résultats similaires sont observés pour la même émulsion sur une surface revêtue de polymère (figure 1.17B), mais on observe des profils de vitesse non linéaires : le gradient de vitesse est plus grand à l'approche de la surface lisse qu'en bulk. Cela suggère, selon les auteurs, que les interactions entre le fluide à seuil et la surface a une distance d'impact au-delà de celle entre la surface et la première couche de gouttelettes proche de la surface. La figure 1.18 présente la variation de la vitesse de glissement V_s en fonction de la contrainte appliquée pour l'émulsion sur deux types de surfaces. Les données proviennent à la fois des profils de vitesse obtenus par l'imagerie et des courbes d'écoulement mesurées au rhéomètre (à partir des gradients de vitesse dans le régime d'écoulement bouchon on calcule la vitesse de glissement $V_s = h\dot{\gamma}$). Sur la figure 1.18A on distingue deux régimes de variation : au-dessus de la contrainte seuil τ_c , la vitesse de glissement croît linéairement en fonction de la contrainte. En dessous de la contrainte seuil, la vitesse de glissement est plus grande sur la surface en verre que sur la surface revêtue de polymère. La vitesse devient nulle au seuil de glissement τ'_c . Les auteurs identifient la valeur de τ'_c comme une valeur critique de la contrainte en dessous de laquelle les gouttelettes de l'émulsion adhèrent à la surface quelle que soit sa nature chimique. Un zoom sur la figure 1.18A montre que le seuil de glissement est négligeable sur la surface de verre et a une valeur finie sur la surface de polymères. Les auteurs ont également retiré le seuil de glissement τ'_c à la valeur de la contrainte totale τ . La représentation de la vitesse de glissement en fonction de l'excès de contrainte $\tau - \tau'_c$ sur la figure 1.18B montre qu'on a deux types de comportement selon la nature chimique de la surface : pour la surface adhérente revêtue de polymères, on trouve une variation quadratique entre la vitesse de glissement et l'excès de contrainte, alors que la relation est linéaire pour la surface de verre non adhérente.

En résumé, les auteurs ont utilisé différentes techniques pour mesurer la dépendance entre la vitesse de glissement et la contrainte de cisaillement. Cette relation est souvent décrite par une loi de dépendance avec un exposant qui varie entre 1 et 4.

1.2.4 Glissement de microgel

Le microgel est un matériau modèle constitué d'une suspension de sphères molles concentrée. Les sphères sont composées des macromolécules qui gonflent lorsqu'elles sont immergées dans un bon solvant [13]. La taille d'une particule gonflée varie entre 1 μm et 10 μm . Ces particules sont comprimées l'une contre l'autre [79]. La figure 1.19A montre les courbes d'écoulement typiques du microgel et de l'émulsion obtenues en géométrie cône-plan. Quand la surface est rugueuse (soit une surface revêtue d'un papier de verre avec une rugosité de 30 μm soit une surface de rugosité 5 μm sans précision sur le type de surface ; dans les deux cas la rugosité est supérieure à la taille d'une particule gonflée), le microgel et l'émulsion suivent des courbes d'écoulement qui peuvent être modélisées par le modèle d'Herschel Bulkley. Notamment il n'y a pas d'écoulement en-dessous de la contrainte seuil τ_c . Les deux matériaux ont des courbes d'écoulement presque superposées, indiquant qu'ils ont des comportements du bulk qui sont similaires. Sur des surfaces lisses (surface revêtue d'un film de polymère), on observe des gradients de vitesse non nuls pour des contraintes en dessous de τ_c : c'est le phénomène de glissement. La contrainte associée à la plus petite vitesse de glissement est le seuil de glissement τ'_c . Quand la contrainte est légèrement au-dessus de τ_c (région II sur la figure 1.19A), le matériau s'écoule tout en glissant par rapport aux parois (voir b et c sur la figure 1.4B) ; quand la contrainte est en dessous de τ_c (région III sur la figure 1.19A), le bulk ne s'écoule

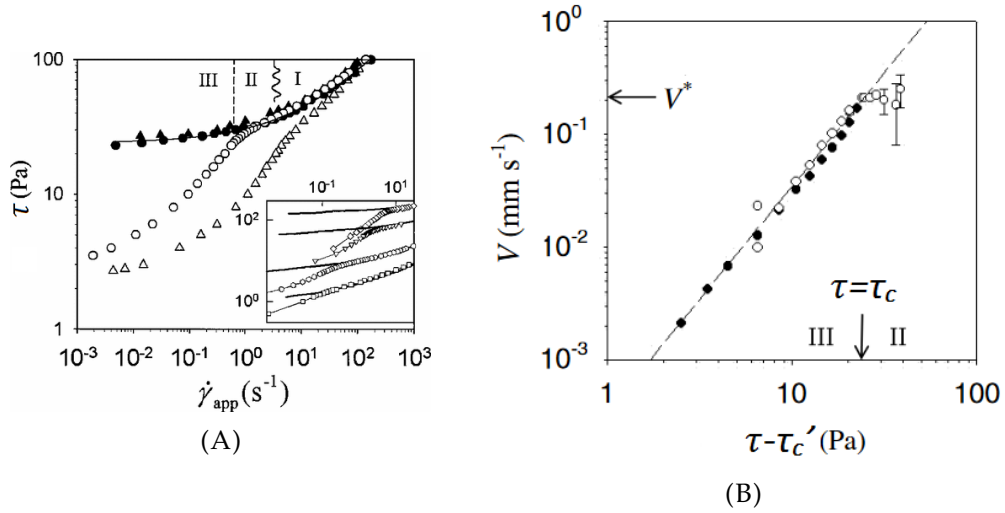


FIGURE 1.19 – Résultats de Meeker et al. [49]. (A) Courbes d'écoulement du microgel (cercles) et de l'émulsion (triangles) obtenues avec des surfaces rugueuses (symboles pleins) et avec des surfaces lisses (symboles vides); insert : courbes d'écoulement pour les microgels de différentes concentrations avec glissement. L'ordonnée indique la contrainte (τ dans notre notation) et l'abscisse est le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. (B) Vitesse de glissement du microgel en fonction de l'excès de contrainte $\tau - \tau_c'$ mesurée à partir des mesures de visualisation ($\circ$) et des mesures au rhéomètre ($\bullet$).

pas et seul le glissement est présent (d de la figure 1.4B). Les auteurs ont aussi mesuré directement le glissement avec la méthode de particules traceurs décrites à la section 1.1.2 (la résolution est de l'ordre de $50\ \mu\text{m}$) : sur la figure 1.4B, on observe que pour des surfaces rugueuses, les profils de vitesse sont linéaires et l'écoulement est homogène partout dans le gap ; quand le glissement est introduit avec des surfaces lisses, une discontinuité des profils à l'approche des parois est obtenue. Plus tard Seth et al. [50] ont complété les mesures des profils de vitesse avec différents types de surface et la résolution est améliorée à $2\ \mu\text{m}$. La figure 1.20C montre que le glissement est présent pour le microgel sur des surfaces revêtues de polymères, avec un écoulement bouchon à basse vitesse de rotation et des profils composés d'un cisaillement plus un glissement pour des hautes vitesses de rotation ; des profils non-linéaires ont été observés sur des surfaces revêtues de silane cationique (figure 1.20B). Les mesures directes par l'imagerie ainsi que les mesures au rhéomètre de la figure 1.19A ont permis de connaître la relation entre la vitesse de glissement et l'excès de contrainte $\tau - \tau_c'$; cette relation est présentée sur la figure 1.19B. Cette relation quadratique est également observée avec l'émulsion sur des surfaces faiblement adhérentes (voir figure 1.18B).

Seth et al. ont aussi mesuré les courbes d'écoulements du microgel sur différents types de surfaces hydrophobes et hydrophiles [78]. Sur la figure 1.21A les surfaces lisses hydrophobes sont des surfaces de OTS (octadécyltrichlorosilane), PMMA, or et scotch tandis que la surface de silicium est classée comme hydrophile. Les auteurs trouvent que le seuil de glissement τ_c' dépend des propriétés chimiques de la surface : le seuil de glissement est élevé pour les surfaces hydrophobes et faible pour les surfaces hydrophiles. De plus, les articles de Meeker et al. [48, 49] et Seth et al. [78] considèrent que la vitesse de glissement à la transition du régime solide vers le régime liquide (indiquée par la flèche sur la figure 1.21A et la limite entre les régions III et

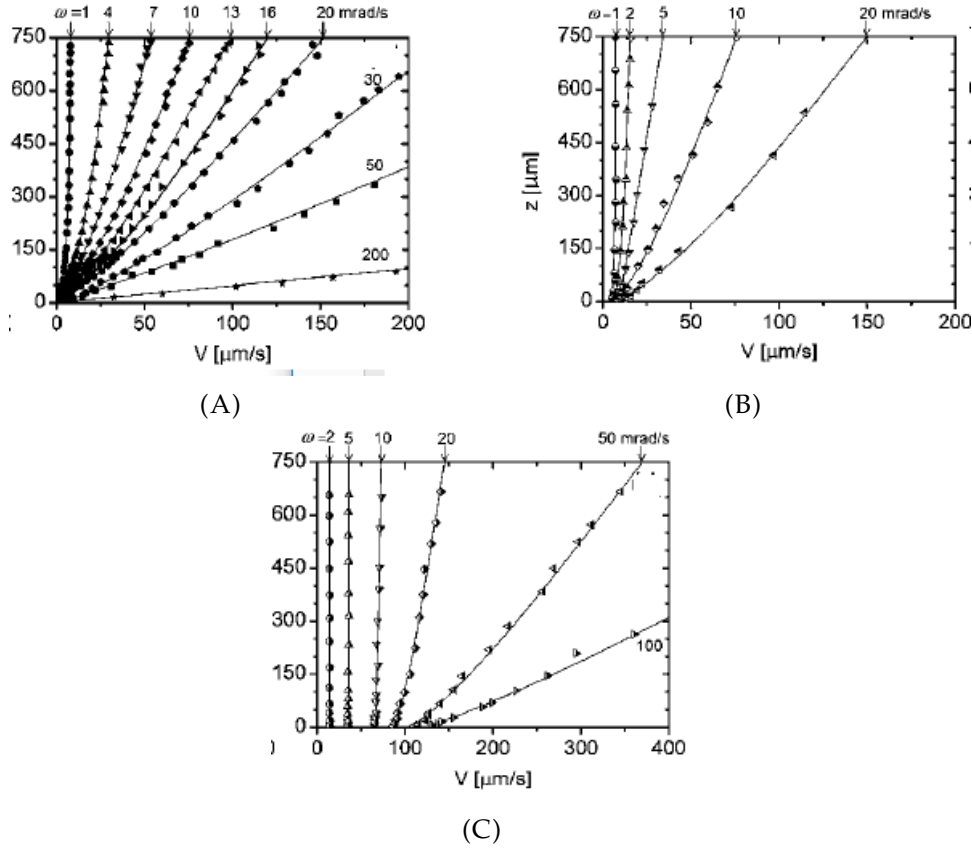


FIGURE 1.20 – Données de Seth et al. [50]. Profils de vitesse dans une géométrie de disques parallèles avec une surface supérieure (position $z = 750 \mu\text{m}$) rugueuse et différents types de surface inférieure (position $z = 0 \mu\text{m}$) lisses. (A) microgel sur une surface de verre. (B) microgel sur une surface de verre revêtu de silane cationique. (C) microgel sur une surface revêtue de polymère.

II sur la figure 1.19A) V^* comme une vitesse caractéristique qui ne dépend que des propriétés du microgel. L'impact de la concentration du microgel a aussi été étudiée (figure 1.19A) : on observe une croissance de V^* avec la concentration.

À partir des différentes données sur le glissement, les auteurs ont proposé une expression générale de la vitesse de glissement [48, 49, 78] :

$$V_s = V^* \left(\frac{\tau - \tau'_c}{\tau_c - \tau'_c} \right)^m \quad (1.13)$$

où τ est la contrainte, V^* la vitesse de glissement quand $\tau = \tau_c$. m varie entre 1 et 2 selon les interactions entre les particules en suspension et la paroi : quand $m = 2$ les interactions sont attractives ; quand $m = 1$ les interactions sont répulsives. Pour expliquer la dépendance quadratique (le cas de $m = 2$), les auteurs ont développé une théorie *élastohydrodynamique*. Proche de la surface du solide (figure 1.23), les particules sont comprimées contre la surface à cause de la pression osmotique ; quand les particules se mettent à glisser, le liquide qui se trouve dans le film de liquide d'épaisseur δ est fortement cisailé et développe une pression de lubrification répulsive. Meeker et al. considèrent d'abord uniquement ces deux forces mais plus tard Seth et al. ajoutent différentes interactions à courte portée telles que les interactions

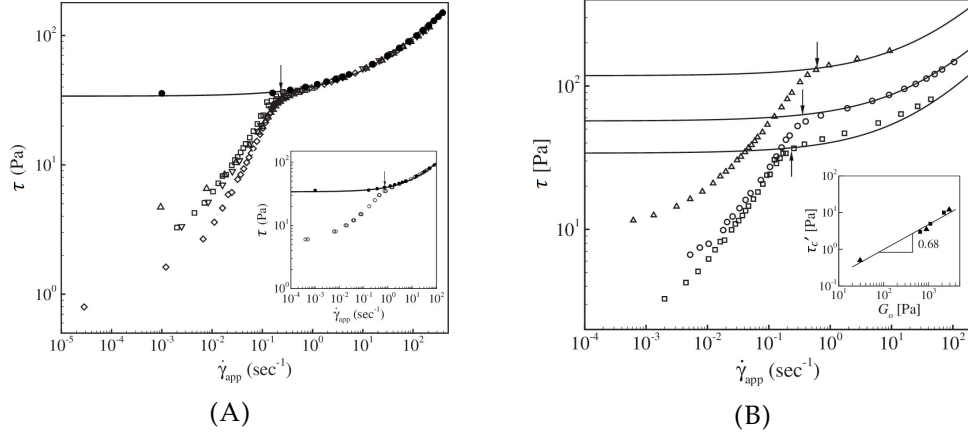


FIGURE 1.21 – Résultats de Seth et al.[78]. (A) Courbes d'écoulement du microgel avec surface rugueuse (symboles pleins) et différentes surfaces lisses : OTS (Δ), PMMA (∇), or ($\square$) et silicium $\diamond$; les lignes continues représentent les modèles d'Herschel-Bulkley avec différents paramètres sans tenir compte du glissement; insert : courbe d'écoulement du même microgel cisailé par des surfaces revêtues de scotch. (B) Courbes d'écoulement du microgel en présence du glissement sur une surface en or; la ligne continue représente le modèle d'Herschel-Bulkley sans glissement; concentrations du microgel dans la solution d'eau sont respectivement 0.055 g g^{-1} ($\square$), 0.06 g g^{-1} ($\circ$) et 0.065 g g^{-1} (Δ); insert : seuils de glissement σ'_y (τ'_c dans la notation du manuscrit) sur la surface en or $\blacksquare$ et en scotch $\blacktriangle$ en fonction du module de cisaillement G_0 du matériau; la ligne continue trace la fonction $\sigma'_y \sim G_0^{0.68}$.

de Van der Waals, hydrophiles/hydrophobes, électrostatiques, et stériques. Finalement, ces interactions créent un espace entre la première couche des sphères et la surface du solide, et le liquide interstitiel s'écoule dans cet espace. Ce modèle est gouverné par les équations suivantes [78] :

$$\nabla \cdot (\delta^3 \nabla p) = -6\mu V_s \frac{\partial \delta}{\partial x} \quad (1.14)$$

$$\delta = -\delta_0 + \frac{x^2 + y^2}{2R} + w(x, y) \quad (1.15)$$

$$w(x, y) = \frac{1}{G_p} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p + p_{\text{vdW}}(\delta) + p_r(\delta)}{\sqrt{(x - \xi)^2 + (y - \theta)^2}} d\xi d\theta \quad (1.16)$$

où μ est la viscosité du solvant, x, y, ξ, θ les coordonnées cartésiennes dans le plan de la paroi dont l'origine se trouve au centre de la paroi en dessous de la sphère, ∇ l'opérateur du gradient bi-dimensionnel dans le plan de la paroi, $\delta(x, y)$ l'épaisseur de la couche de glissement, $p(x, y)$ la pression hydrodynamique dans cette couche, $G_p = \pi E / (1 - \nu^2)$ le module élastique d'une sphère (E est le module d'Young et ν le coefficient de Poisson), $p_{\text{vdW}}(\delta)$ représente la pression créée par les interactions de Van der Waals et $p_r(\delta)$ celle créée par différentes interactions répulsives. Physiquement, l'équation 1.14 représente l'écoulement hydrodynamique dans la couche de glissement, l'équation 1.16 représente la déformation élastique de la sphère due aux différentes interactions, et elles sont toutes les deux reliées par l'équation 1.15 qui décrit la géométrie de la sphère déformée. À partir de ces équations, les auteurs ont effectué des simulations numériques pour calculer la distribution de la pression

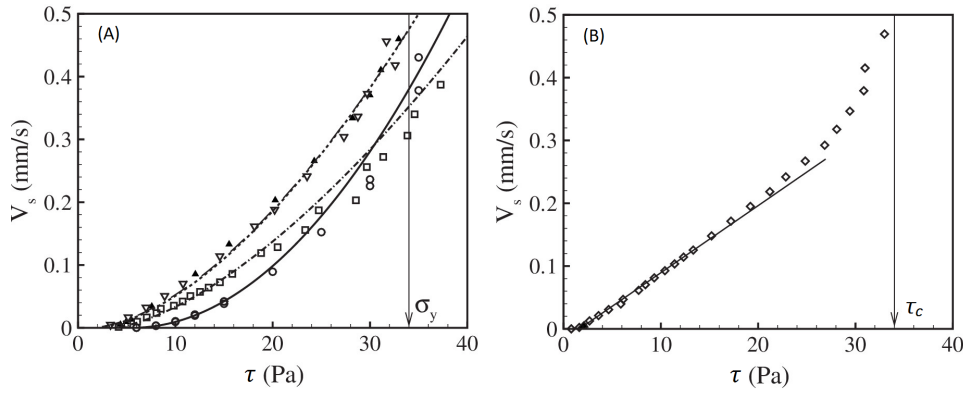


FIGURE 1.22 – Résultats de Seth et al.[78]. Vitesse de glissement (calculée selon les méthodes décrites par les équations 1.9 et 1.10 à la section 1.1.1) en fonction de la contrainte appliquée σ . (A) Données sur les surfaces de Scotch ($\circ$), OTS ($\triangle$), PMMA (∇) et or ($\square$); les lignes sont les modélisations des points par l'équation 1.13 (B) Données sur la surface du silicium $\diamond$ et la ligne droite montre la variation linéaire initiale.

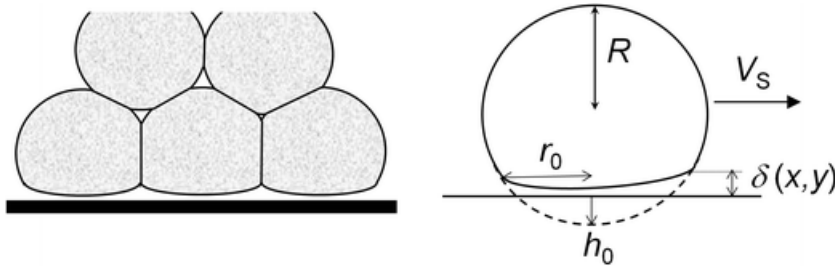


FIGURE 1.23 – Extrait de l'article de revue de M. Cloître [6]. Schéma d'un microgel concentré proche d'une surface lisse (gauche) et schéma détaillé d'une particule en mouvement de glissement (droite).

dans la couche de glissement (figure 1.24A); le schéma représente la distribution de la pression dans la facette de la sphère aplatie contre la paroi. Dans la partie arrière de la sphère (par rapport à la direction de l'écoulement), la pression est négative; elle déforme légèrement la sphère et crée l'écoulement de lubrification dans la couche de glissement. La figure 1.24B montre la comparaison entre la vitesse de glissement calculée à partir de la théorie élastohydrodynamique et les mesures expérimentales : initialement un mauvais accord entre la théorie et l'expérience est trouvé (comparer la ligne continue et les points expérimentaux sur la figure 1.24B) mais en faisant varier les constantes de Hamaker dans les interactions Van der Waals on finit par trouver un bon accord (comparer la ligne pointillée et les points expérimentaux sur la figure 1.24B). On note que les interactions de Van der Waals ne jouent un rôle sur le seuil de glissement que pour des surfaces hydrophobes (appelées aussi surfaces attractives ou surfaces adhérentes). Pour ces surfaces les auteurs proposent une expression du seuil de glissement :

$$\tau'_c \sim G_0^{\frac{3}{4}} A^{\frac{1}{4}} R^{\frac{3}{4}} \quad (1.17)$$

où G_0 est le module de cisaillement, A est la constante de Hamaker entre la sphère et la surface avec le film d'eau inséré entre les deux, et R le rayon de la sphère. La

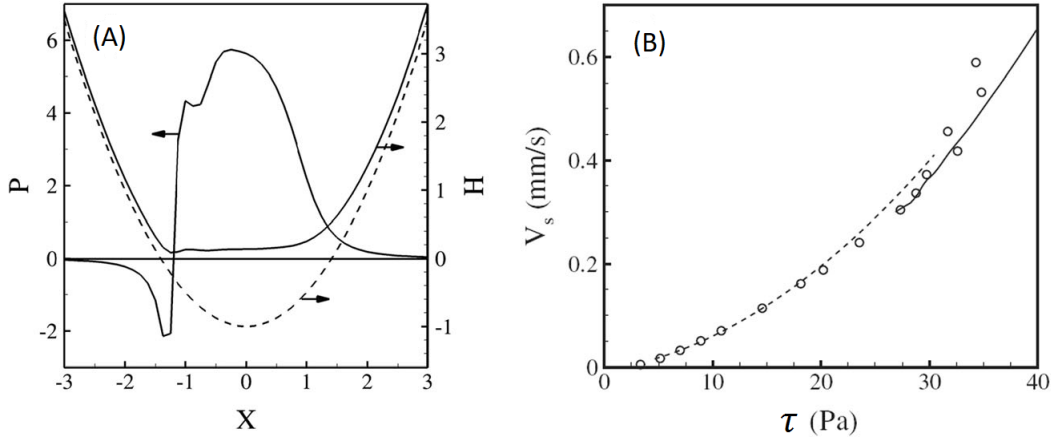


FIGURE 1.24 – Données de Seth et al. [78]. (A) Pression et épaisseur du film adimensionnées entre la sphère et la paroi ($P = p/p_0$ et $H = \delta/\delta_0$) le long le centre de la sphère dans la direction de l'écoulement ($X = x/r_0$) sur une surface **attractive**. (B) Vitesse de glissement du microgel sur une surface de PMMA en fonction de la contrainte prédite par la théorie d'élastohydrodynamique (lignes pointillées et continues) et les mesures expérimentales (symboles).

dépendance en $3/4$ avec G_0 a bien été validée expérimentalement par les auteurs (voir l'insert dans la figure 1.21B).

Quand $m = 1$, les auteurs proposent un glissement en régime *hydrodynamique*. Dans ce cas les particules sont éloignées de la surface et celle-ci est couverte par le liquide interstitiel du matériau. La couche de glissement est alors maintenue par la pression osmotique et les interactions répulsives entre la surface et les sphères du microgel, et la couche de glissement a une épaisseur constante le long de la facette (figure 1.25A). Un cisaillement simple de cette couche donne une relation linéaire entre V_s et τ (figure 1.25B). Dans ce cas τ'_c reste très petit. Les auteurs ont pris en compte des interactions de Van der Waals avec différentes constantes d'Hamaker (sur la figure 1.25B : $A = 3.77 \times 10^{-20}$ J pour microgel et $A = 3.73 \times 10^{-20}$ J pour l'eau dans le cas de la ligne continue; $A = 3.73 \times 10^{-20}$ J pour le microgel et $A = 6 \times 10^{-26}$ J pour l'eau dans le cas de la ligne pointillée) pour modéliser la relation entre V_s et τ ; l'une des deux valeurs (ligne pointillée) permet de trouver un accord entre le calcul et les données de l'expérience, mais les constantes d'Hamaker sont raisonnablement trop petites, alors qu'avec les constantes d'Hamaker plus réalistes (ligne continue) ils trouvent un mauvais accord.

Un aspect important sur la loi de glissement est la valeur de τ'_c . Comme le glissement est entraîné par de faibles contraintes, et en-dessous de la contrainte seuil τ_c , τ se situe dans un intervalle de contrainte qui ne varie d'environ qu'une décade, la détermination empirique de l'exposant m dans l'équation 1.13 dépend fortement de τ'_c . Néanmoins, la méthode de mesure de τ'_c n'est pas bien précisée. Cependant cet aspect devient moins important lorsqu'on dépasse τ_c . Divoux et al. [63] ont utilisé une cellule de Couette en PMMA dont les surfaces en contact avec le fluide sont polies pour avec une rugosité d'environ 15 nm pour mesurer la vitesse de glissement. Leur méthode par ultrasons montre que lorsque le bulk est en écoulement, on a une dépendance $V_s = (\tau - \tau_c)^m$, avec $m = 1.81 \pm 0.06$ pour l'émulsion et $m = 1.63 \pm 0.05$ pour le microgel.

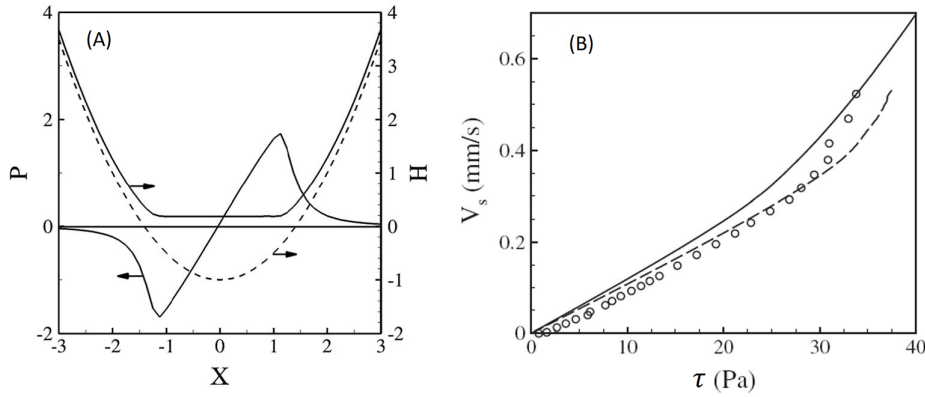


FIGURE 1.25 – Données de Seth et al. [78]. (A) Pression et épaisseur du film adimensionnés entre la sphère et la paroi ($P = p/p_0$ et $H = \delta/\delta_0$) le long le centre de la sphère dans la direction de l'écoulement ($X = x/r_0$) sur une surface **répulsive**. (B) Vitesse de glissement sur une surface du silicium en fonction de la contrainte prédite par la théorie élastohydrodynamique (lignes pointillées et continues, voir texte) et les mesures expérimentales (symboles).

1.2.5 Conclusion

En conclusion, les différents matériaux semblent partager un point commun sur le glissement dans le sens où la vitesse de glissement varie en fonction de la contrainte avec une loi en puissance dont l'exposant varie entre proche de 1 dans le glissement hydrodynamique du microgel (section 1.2.4) à proche de 4 dans le glissement de l'émulsion (section 1.2.3). Certains travaux ont développé un modèle spécifique au matériau étudié pour expliquer la dépendance. Les tensioactifs semblent jouer un rôle important pour les mousses, alors que pour les émulsions elles semblent jouer un rôle mineur. À cause des différentes structures, il ne semble pas y avoir un modèle commun pour tous les systèmes coïncés. La valeur du seuil de glissement τ'_c n'a pas été beaucoup étudiée dans le cas de la mousse, mais pour les suspensions de sphères dures et les émulsions, les auteurs ont proposés des arguments qualitatifs sur son origine physique. Cloître et al. ont proposé une approche quantitative pour prédire la valeur de τ'_c pour le microgel.

1.3 Glissement en élongation

Le concept de glissement que nous avons décrit à la section 1.2 a un point commun : le glissement apparaît quand le bulk subit une contrainte de cisaillement simple. Dans ce cas les éléments en suspension subissent une contrainte dans la même direction que l'écoulement des fluides dans la couche de glissement. Dans beaucoup de situations comme par exemple l'extrusion [80], écrasement [81] et extension, etc., l'écoulement des fluides est plus compliqué et il fait apparaître des écoulements d'élongation. Le fluide se rétrécit alors dans une direction tout en s'étendant sur une autre direction. Dans ces situations et quand le glissement apparaît à l'interface entre le matériau et la surface du solide, l'écoulement des fluides dans les couches de glissement devient plus complexe. On pourra alors mettre en cause la validité de certaines hypothèses ou conclusions proposées dans le glissement en cisaillement, e.g., dans la théorie élastohydrodynamique discutée à la section 1.2.4,

l'écoulement du fluide dans la couche de glissement est contenu dans le plan parallèle à cette couche; en présence d'écoulement d'élongation, il est possible que l'écoulement n'est plus uni-directionnel.

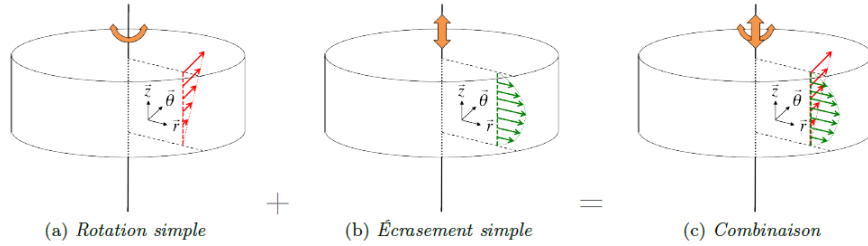


FIGURE 1.26 – Superposition de deux écoulements : rotation simple et écrasement simple [82].

Pour réaliser des écoulements en élongation tout en mesurant le glissement, il faut d'abord décrire les écoulements complexes du bulk où interviennent à la fois des écoulements en cisaillement et en élongation. En effet, quand on utilise les méthodes de mesure de glissement indirectes, on mesure des grandeurs macroscopiques comme la force/couple ressentie par l'outil de mesure ou la vitesse de déplacement à la surface du fluide. Ces grandeurs sont constituées de la somme de deux parties : une partie associée à l'écoulement du bulk et une partie associée au glissement. La compréhension des écoulements complexes du bulk nous permet d'extraire la partie associée à l'écoulement du bulk, et on pourra déduire le glissement à partir des grandeurs macroscopiques.

Pour construire un modèle d'écoulement en 3D qui relie le tenseur de contrainte $\mathbf{T}$ et le tenseur du taux de déformation $\mathbf{D}$, on peut partir d'un modèle d'écoulement en cisaillement simple (voir la section A.1 de l'annexe A pour la construction du modèle). Pour valider expérimentalement un modèle calculé de cette façon, G. Ovarlez et al. [83] ont superposé deux écoulements de cisaillement simple dans deux directions différentes (figure 1.26). Leurs travaux suggèrent que l'écoulement 3D des fluides à seuil à la transition solide/liquide est bien prédit par le modèle.

L'extrapolation de la loi de comportement n'est valide que sous l'hypothèse suivante : la description du décroincement et du réarrangement des fluides à seuil en cisaillement s'applique aussi à l'élongation. Cependant, il n'est pas clair que cette hypothèse soit valide. Pour des polymères dont l'orientation et la longueur de la chaîne varie avec l'écoulement par exemple, la viscosité élongationnelle est plusieurs ordres de grandeur au-dessus de celle en cisaillement, alors que la loi de comportement basée sur le cisaillement simple prédit un rapport 3 entre les deux [84]. Ainsi il est nécessaire de réaliser des mesures en élongation pour déterminer expérimentalement la contrainte en élongation tout en contrôlant la dynamique de l'écoulement du bulk. Ce résultat est crucial avant d'analyser le comportement du fluide dans la couche de glissement.

1.4 Expériences précédentes sur l'élongation

Dans les travaux de P. Coussot et F. Gaulard [80], les auteurs ont filmé l'extrusion d'une mayonnaise (figure 1.27). Ils ont observé que la mayonnaise extrudée a une forme cylindrique au départ, puis le diamètre du cylindre diminue dans une région proche de la sortie. Finalement le matériau se sépare en deux parties. Pendant la séparation du matériau, la région qui se rétrécit proche de la sortie de l'extrusion

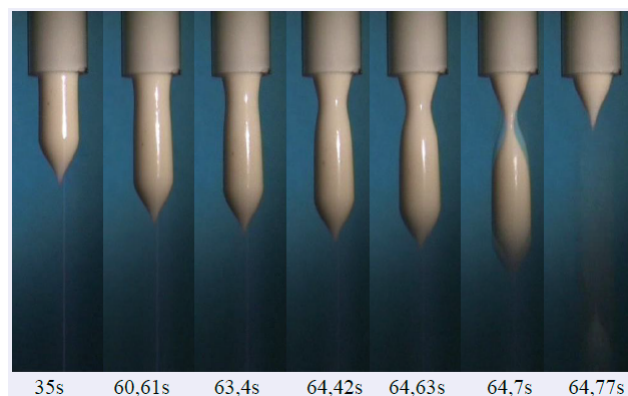


FIGURE 1.27 – L'extrusion d'une mayonnaise. Le temps 0 correspond à la séparation précédente d'une goutte [80].

subit une élongation uniaxiale, i.e., le tenseur du taux de déformation pour cette région a des éléments diagonaux non nuls et des éléments non diagonaux qui sont nuls. Les auteurs ont mesuré la distance de séparation (la longueur de la goutte qui tombe après la séparation) pour plusieurs matériaux, et ont montré que seul le gel à cheveux produit une contrainte seuil en élongation qui est proche de $\sqrt{3}\tau_c$, ce qui semble confirmer la loi de comportement en 3D ; les autres matériaux (mayonnaise, ketchup et bentonite) présentent un rapport plus grand que $\sqrt{3}$ entre la contrainte en élongation et celle en cisaillement. L'accord entre la prédiction et l'expérience pour le gel à cheveux est plus tard confirmé par les travaux de G. German et V. Bertola [85] qui ont utilisé une approche expérimentale similaire.

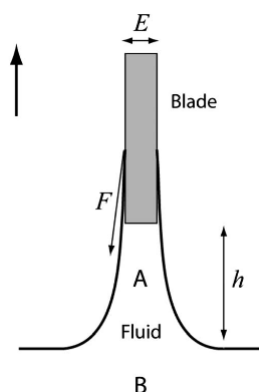


FIGURE 1.28 – Schéma d'une lame sortant d'un bain de fluide à seuil [86].

Une autre configuration dans laquelle on trouve un écoulement en élongation est présentée dans les travaux de J. Boujlel et P. Coussot [86]. Dans ces travaux, les auteurs approchent doucement une lame à la surface d'un bain de fluide à seuil ; une fois en contact ils lèvent la lame tout en mesurant la force liée à la montée de la lame et la distance entre la surface du fluide et la lame (voir la figure 1.28). Dans la région entre la lame et la surface du fluide, le fluide à seuil subit une élongation uniaxiale. Avec cette méthode les auteurs ont trouvé un rapport $2.8\sqrt{3}$ entre la contrainte en élongation et celle en cisaillement pour des émulsions et les gels de carbopol. Ce rapport n'est pas cohérent avec les résultats de P. Coussot et F. Gaulard sur le ketchup et gel à cheveux [80] ni avec ceux de G. German et V. Bertola sur le gel à cheveux. Toutefois on ne sait pas si cette différence provient des incertitudes de mesures ou

des différentes sur la structure des matériaux.

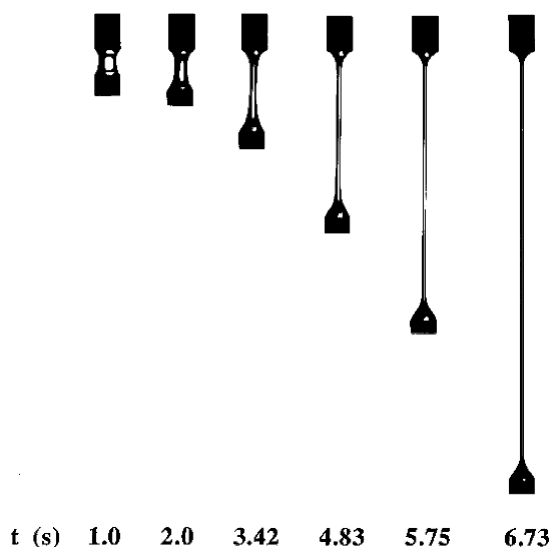


FIGURE 1.29 – Image de l'élongation d'une solution de polymère (0.31wt% de polyisobutylène dans du polybutène) pendant une élongation à taux de déformation constant ($\dot{\epsilon} = 0.76 \text{ s}^{-1}$). Les plaques ont un diamètre de 0.303 cm et un hauteur de 0.18 cm) [87].

Une méthode standard utilisée en extensométrie pour imposer un écoulement d'élongation à un matériau consiste à contenir le matériau entre deux plaques, puis écarter ces deux plaques à une vitesse donnée (figure 1.29). La portion au milieu de l'échantillon, i.e., au centre de l'échantillon loin devant les deux surface, subit alors une élongation uniaxiale. Simultanément on mesure l'aire de la section perpendiculaire à la direction de l'élongation dans cette portion; avec la mesure de la force on peut remonter à la contrainte seuil en élongation. G. McKinley et S. Sridhar ont discuté cette méthode dans un article de revue [88]. Avec cette méthode, M. K. Tiwari et al. ont trouvé un rapport $1.4\sqrt{3}$ entre la contrainte seuil en élongation et la contrainte seuil en cisaillement pour une suspension de nanotube [89], K. Niedzwiedz et al. ont trouvé un rapport 2.8 ± 0.4 pour des émulsions [90], N. Louvet et al. ont trouvé un rapport 1.6 pour un gel de carbopol [91], L. Martinite et al. ont trouvé un rapport $\sqrt{3}$ pour une émulsion, un gel de carbopol et une suspension de sphères dures [92]. En résumé, les auteurs trouvent des résultats différents avec une contrainte en élongation qui varie entre $1.6\tau_c$ et $2.8\sqrt{3}\tau_c$ pour les différents fluides à seuil. Parfois la contradiction se trouve pour un seul type de matériaux (e.g., les travaux de Niedzwiedz et al. trouve un rapport de 2.8 ± 0.4 entre la contrainte seuil en élongation et celle en cisaillement pour l'émulsion alors que pour le même matériau Martinite et al. trouvent $\sqrt{3}$).

Le problème commun entre ces méthodes de mesure est que le volume de la région d'élongation uniaxiale ne cesse d'évoluer pendant le test. Pour un fluide à seuil subissant une élongation sous l'effet de la séparation des plaques, quand le rapport d'aspect initial (défini comme h_0/R_0) de l'échantillon est grand, l'échantillon casse très vite en deux parties [80, 93]. Cela est dû à la contrainte seuil du matériau. Lorsque l'échantillon subit une élongation, sa région centrale voit son périmètre se rétrécir plus rapidement qu'ailleurs (voir la figure 1.30A); comme la force de traction est transmise verticalement à travers l'échantillon, plus la section est petite plus la contrainte normale est grande. Quand la contrainte dépasse la contrainte seuil dans la région centrale tout en restant inférieure ailleurs, l'écoulement se concentre dans la

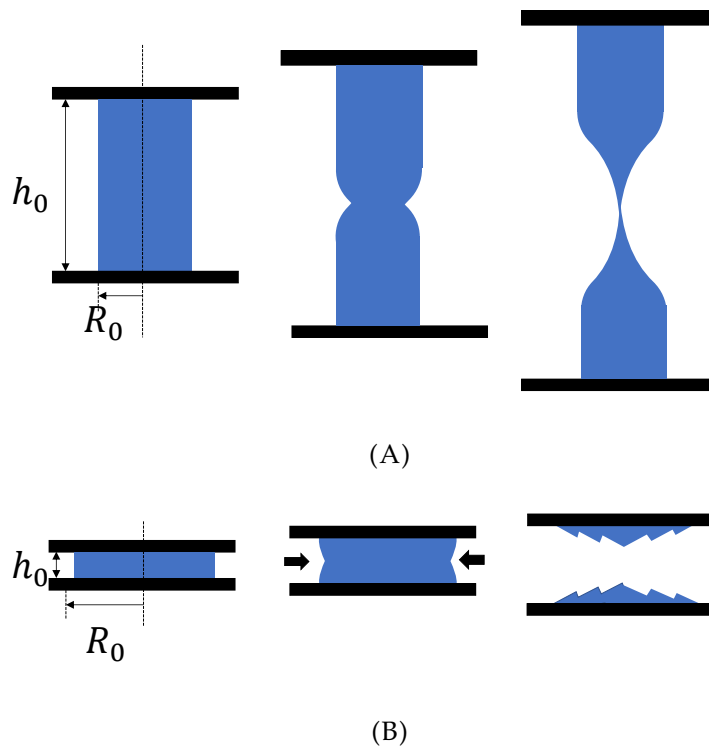


FIGURE 1.30 – Schéma de l'élongation pour (A) un grand rapport d'aspect initial h_0/R_0 ; (B) un petit rapport d'aspect initial.

région centrale alors que dans le reste du matériau l'écoulement est stoppé. On peut réduire le rapport d'aspect initial, dans ce cas on commence à observer un écoulement radial qui assemble le matériau vers le centre (voir la figure 1.30B); on peut observer le dépôt de matériau autour d'un cône sur la figure 1.31B. Quand on continue à réduire le rapport d'aspect initial, on voit de l'air ambiant pénétrer dans le matériau sous forme de doigts (figures 1.31C et 1.31D). Ce phénomène est l'instabilité de Saffman-Taylor [93, 94], qui apparaît lorsqu'on pousse un liquide (émulsion) avec un autre moins visqueux (air); la compétition entre la tension de surface et la viscosité de l'émulsion crée les digitations observées sur les figures 1.31C et 1.31C [93]. En conclusion, avant d'introduire le glissement, il paraît nécessaire de proposer une technique précise pour confirmer les lois de comportement en écoulement d'élongation, notamment le seuil de glissement en élongation. Cela permettra de valider la loi de comportement 3D.

1.5 Plan de la thèse

En passant en revue les travaux réalisés sur le glissement des fluides à seuil, nous avons remarqué plusieurs caractéristiques. (i) Le glissement, omniprésent pour tous les types de fluides et largement étudié en particulier chez les fluides à seuil, a suscité le développement de nombreuses méthodes qui permettent de mesurer quantitativement la vitesse de glissement. Les différents travaux présentés dans ce chapitre montrent qu'il est nécessaire de mesurer le glissement avec à la fois des méthodes indirectes et directes pour confirmer les résultats de mesure, notamment confirmer que le glissement est le seul écoulement localisé qui modifie la loi de comportement apparente. (ii) La plupart des travaux présentés dans ce chapitre n'ont étudié qu'un

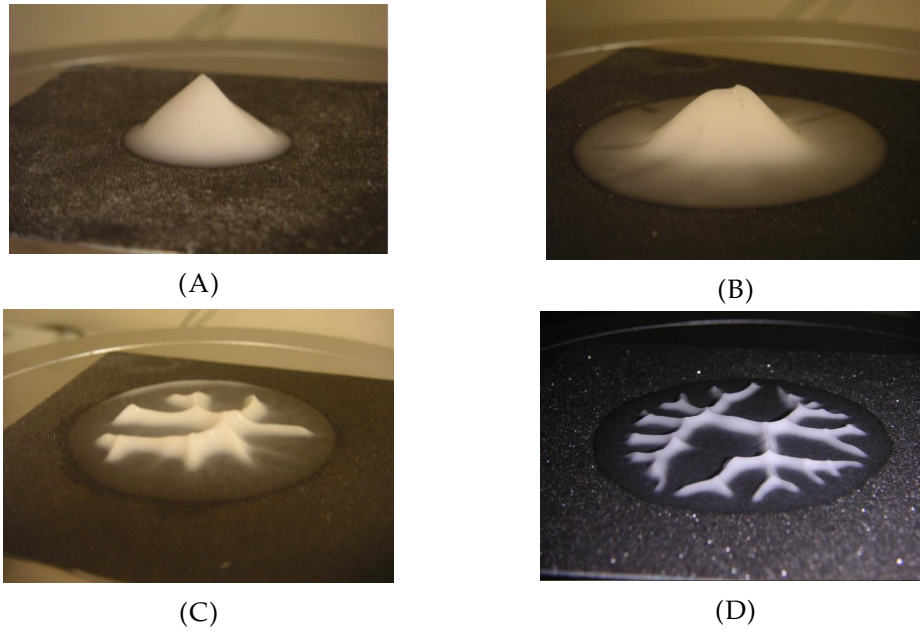


FIGURE 1.31 – Dépôt de l'émulsion après l'étirement pour des rapports d'aspect initial h_0/R_0 décroissants de (A) à (D) [93].

seul type de fluides à seuil, alors que des mesures de glissement qui couvrent une large gamme de matériaux peuvent permettre de mieux identifier les paramètres du matériau qui ont un impact sur le glissement (e.g., les travaux de Meeker et al. [48] sur l'émulsion et le microgel). On peut ensuite se focaliser sur ces paramètres en les faisant varier pour quantifier leur impact sur le glissement. (iii) Pour déterminer la vitesse de glissement avec précision et d'une manière reproductible, il est nécessaire de mesurer des courbes d'écoulement en régime permanent. Notamment il est nécessaire de quantifier la valeur du seuil de glissement τ'_c sans ambiguïté, car sa valeur peut modifier la dépendance entre la vitesse de glissement et la contrainte associée au glissement (e.g., la figure 1.18). (iv) Que ce soit au rhéomètre ou aux capillaires, l'échantillon étudié est bien préservé dans un environnement en condition confiné, alors que le glissement sur une surface libre n'a pas été beaucoup étudié. (v) Le glissement des fluides à seuil en élongation n'a pas été beaucoup traité dans la littérature.

Ce manuscrit a pour but de tenter de confirmer les résultats existants et essayer d'ouvrir de nouvelles perspectives sur l'étude du glissement des fluides à seuil. Au chapitre 3 sur les mesures de glissement avec le rhéomètre, on commence par présenter la méthode de fluage qui permet de mesurer les courbes d'écoulement en régime permanent avec et sans glissement. Cette méthode permet non seulement de mesurer la vitesse de glissement mais aussi de déterminer le seuil de glissement τ'_c sans ambiguïté. Cette détermination est cruciale pour ensuite identifier la loi de glissement. On essaie de mesurer le glissement d'une large gamme de fluides à seuil et de faire varier les types de surface pour connaître leurs impacts sur la loi de glissement. L'expérience de glissement sur un plan incliné présentée au chapitre 4 permet de mesurer le glissement des émulsions avec une condition de surface libre. Au chapitre 5 on présente les résultats de la vélocimétrie par IRM. Avec ces mesures on peut d'une part confirmer la vitesse de glissement mesurée au rhéomètre sous la contrainte seuil et d'autre part connaître la dépendance entre la vitesse de glissement et la contrainte de cisaillement au-delà de la contrainte seuil τ_c . Les expériences d'élongation de

fluides à seuil au chapitre 6 permettent de mesurer la contrainte seuil des matériaux en élongation, et de quantifier l'épaisseur de la couche de glissement quand le bulk subit un écoulement d'élongation. À partir de ces résultats on propose une synthèse de caractéristiques de glissement à la conclusion.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

2.1.1 Émulsions

Compositions

Dans cette thèse on utilise deux types d'émulsions : des **émulsions directes**, qui sont des dispersions d'huile dans l'eau et des **émulsions inverses**, qui sont des dispersions d'eau dans l'huile. Pour préparer l'émulsion directe, on utilise du dodécane (*Acros Organics*) ou de l'huile de Silicone (*Chimie-Plus Laboratoires*) comme phase dispersée. La phase continue est de l'eau pure ou de l'eau mélangée avec du glycérol (*Acros Organics*). La mélange a pour effet de modifier la viscosité et l'indice de réfraction de la phase continue [95, 96]. La viscosité pour les fractions massiques de glycérol utilisées dans les émulsions est indiquée sur la table 2.1. Les tensioactifs utilisés pour stabiliser les émulsions sont soit du SDS (Sodium dodécyl sulfate, *Sigma-Aldrich*), du TTAB (Bromure de 1-tetradécyltriméthylammonium, *Alfa Aesar*), ou du Tween®20 (Polyoxyéthylène(20)sorbitan monolaurate, *Acros Organics*). Pour l'émulsion inverse la phase dispersée est de l'eau pure contenant du CaCl_2 (*Fisher Scientific UK*, 150 g CaCl_2 par litre d'eau [97]). La présence de sel empêche la coalescence des gouttelettes et stabilise l'émulsion. La phase continue est de l'huile de dodécane, et le tensioactif est Span®80 (Sorbitan monooleate, *Alfa Aesar*). Pour les émulsions directes, comme les tensioactifs ont des parties hydrophiles différentes, les phases continues ont des ions différents. Le Tween®20 est non-ionique, on aura donc une émulsion directe avec une basse concentration d'ions dans la phase continue; les SDS et TTAB sont ioniques, on aura donc une forte concentration de cations de sodium pour l'émulsion avec du SDS, ou une forte concentration d'anions de bromure pour l'émulsion avec du TTAB.

Mélangeurs

Pour créer l'émulsion on utilise deux types de mélangeur : un mélangeur *Silver-son* (modèle L4RT, figures 2.1A et 2.1B) et mélangeur Couette (figure 2.2). Le principe des mélangeurs est de casser l'une des phases en petites gouttelettes micrométriques

Fraction massique de l'eau	100%	35%	50%
Fraction massique du glycérol	0	65%	50%
Viscosité du mélange	$8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$	$1.2 \times 10^{-2} \text{ Pa s}$	$5 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$

TABLE 2.1 – Viscosité des mélanges eau/glycérol utilisés comme phase continue dans les émulsions.

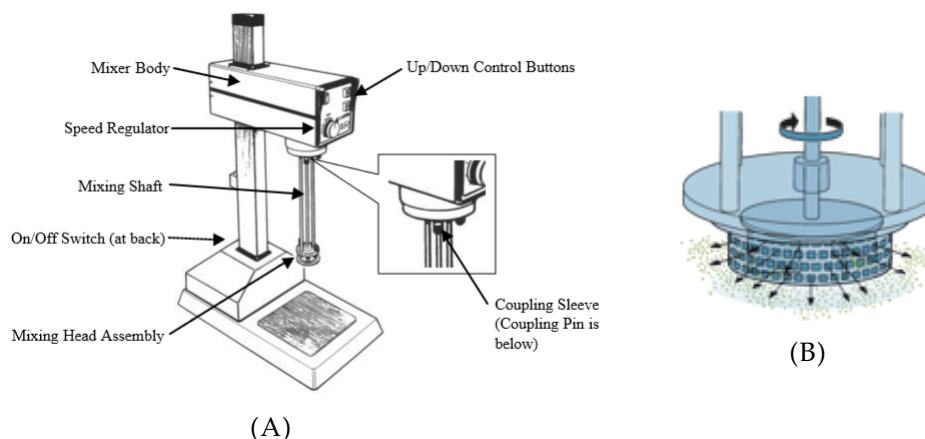


FIGURE 2.1 – (A) Schéma du mélangeur *Silverson* LART [98]. (B) La tête de travail du mélangeur [99].

mais les approches sont différentes. Pour le mélangeur *Silverson* la tête de travail (figure 2.1B) est composée d'un rotor et d'un stator qui est une grille métallique à trous carrés. Quand la tête est immergée dans le mélange, le rotor se met à tourner très vite et le mélange est aspiré dans la cellule composée du rotor et du stator, fortement déformé puis expulsé. Concernant la vitesse de rotation du rotor on commence par 600 tours par minute (rpm, revolution per minute) puis jusqu'à une vitesse maximale de 6000 rpm par palier de 600 rpm. Cela permet d'homogénéiser l'émulsion à petites vitesses puis broyer localement le mélange à hautes vitesses. On balaye la tête de travail dans tout l'échantillon pour bien homogénéiser l'échantillon. Pour modifier la taille moyenne des gouttes on diminue la vitesse maximale de rotation. Concernant le mélangeur Couette (figure 2.2) [101], le principe pour fabriquer une émulsion est d'injecter le mélange (eau, huile et tensioactifs) dans une cellule de Couette (gap 100 μm) avec une seringue à vitesse contrôlée; grâce à la rotation du rotor, le mélange injecté subit un fort cisaillement, ce qui permet de produire des gouttes qui constituent la phase dispersée de l'émulsion. La vitesse maximale de rotation est 600 rpm, ce qui correspond à un gradient de vitesse apparent de $14\,200\text{ s}^{-1}$. La diminution de la vitesse de rotation augmente la taille des gouttes des émulsions. Pour que le mélange injecté soit homogène, il faut que les deux phases aient à peu près la même viscosité; pour cela on prépare un pré-mélange d'émulsion en versant goutte à goutte la phase dispersée dans la phase continue tout en mélangeant avec une spatule. En même temps il faut que la phase continue ait à peu près la même viscosité que la phase dispersée. Les tables 2.2 et 2.3 récapitulent les compositions et les méthodes de fabrications des émulsions utilisées dans cette thèse.

Distribution de tailles

Afin de comprendre l'impact de la taille des gouttes sur le glissement, il est nécessaire d'étudier la distribution de tailles des émulsions. Pour connaître cette distribution, on enregistre les images des émulsions diluées avec un microscope confocal (voir la figure 2.3A; les émulsions sont au préalable mélangées avec de la fluorescéine). En effet, la contraste élevée des images prises sous microscopie confocale nous permet de calculer plus facilement la granulométrie par rapport aux images microscopiques conventionnelles. La dilution permet d'isoler les gouttes afin de faciliter les traitements d'image. Le nombre total d'images est une quinzaine pour chaque type d'émulsion. On utilise ImageJ (ImageJ 1.50i) pour binariser les images

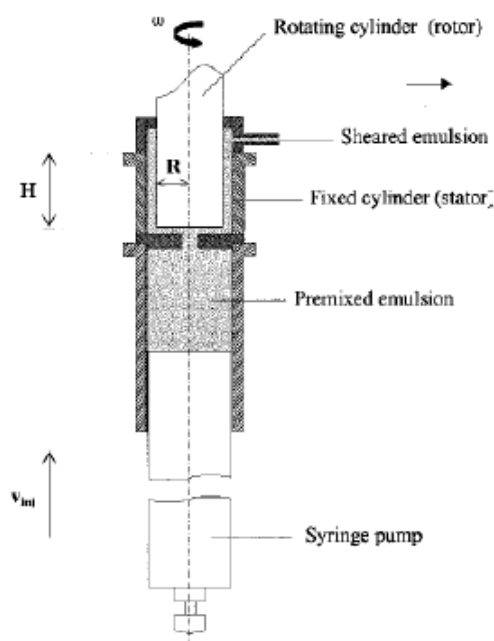


FIGURE 2.2 – Extrait de l'article de C. Mabile : schéma du mélangeur Couette [100]

figure 2.3B); on mesure ensuite la taille des gouttes. Un exemple du processus réalisé avec ImageJ sur une seule image prise au microscope est présenté sur la figure 2.3. On répète la même opération sur une dizaine d'images prises à des endroits différents d'un échantillon pour finalement obtenir la distribution de tailles. Le nombre total de gouttes analysé varie de 257 pour l'émulsion qui a la plus grande taille en moyenne à 1184 pour celle qui a la plus petite taille.

La figure 2.4A montre la distribution de tailles de certaines émulsions directes (A4, E1 à E5 de la table 2.2). On voit que ces émulsions présentent toutes une polydispersité, calculée par l'écart-type divisé par la taille moyenne. Comme les émulsions E1 à E5 ont la même composition, la figure 2.4A permet d'apprécier l'influence de la méthode de préparation sur la distribution de tailles. La méthode qui produit l'émulsion avec les plus petites gouttes est le mélangeur *Silverson* avec 6000 rpm de rotation. Pour le mélangeur Couette, plus la vitesse de rotation est petite plus la taille moyenne des goutte est grande. En plus du mélangeur et la vitesse de rotation, la distribution de tailles dépend probablement aussi d'autres facteurs pendant la préparation tels que l'homogénéité du cisaillement, le volume total de l'échantillon, etc. Cela peut expliquer la différence en taille des émulsions E3a et E3b, qui ont les mêmes compositions produites par le même mélangeur à la même vitesse. La figure 2.4B montre la contrainte seuil τ_c en fonction de l'inverse de la taille moyenne des gouttes (voir la section 3.2 du chapitre 3 pour la détermination de τ_c) : il semble y avoir une relation linéaire qui est en accord avec les prédictions de Princen et Kiss, basée sur les mesures de τ_c avec un rhéomètre équipé de la géométrie Couette avec comme échantillons une série d'émulsions directes à forte concentration (>74v%) [15].

Nom	Phase dispersée	Phase continue	concentration (v%)	tensioactif	Mélangeur	Vitesse de rotation max. (rpm)		
A1	Dodécane	Eau	92	SDS	Silverson	6000		
A2			90					
A3			86					
A4			82					
A5			78					
A6			76					
A7			72					
B		35wt% eau et 65wt% glycerol	78	Tween®20				
C			72	TTAB				
D								
E1	Huile de Silicone					2400		
E2	50wt% eau et 50wt% glycerol	82		Couette	600			
E3					300			
E4					150			
E5								

TABLE 2.2 – Résumé des compositions et des méthodes de préparation des **émulsions directes**. La concentration indique le pourcentage de la phase dispersée en volume.

nom	Phase dispersée	Phase continue	concentration (v%)	tensioactif	Mélangeur	Vitesse de rotation max. (rpm)
F1	eau+CaCl ₂	Dodécane	86	Span®80	<i>Silverson</i>	6000
F2			82			
F3			78			
F4			74			
F5			72			

TABLE 2.3 – Résumé des compositions et des méthodes de préparation des **émulsions inverses**.

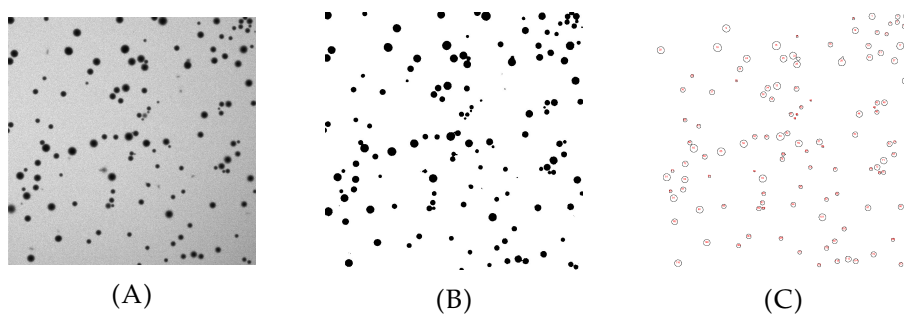


FIGURE 2.3 – Caractérisation de la distribution de tailles pour l'émulsion directe avec dodécane (82v%), l'eau et SDS. L'objectif et 40x avec immersion dans l'huile. La taille des images et $159.73 \mu\text{m} \times 159.73 \mu\text{m}$. (a) L'image observée au microscope confocal; (b) l'image binarisée avec ImageJ; (c) formes des gouttes considérées pour le calcul de la distribution.

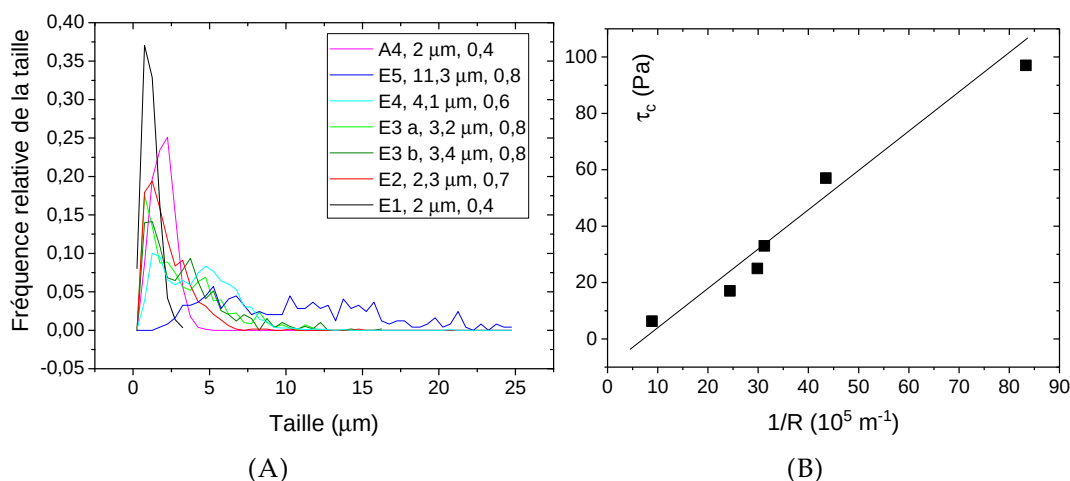


FIGURE 2.4 – (A) Fréquence relative de la taille des gouttes de certaines émulsions directes; les noms indiquent leur composition dans la table 2.2; la taille moyenne et la polydispersité (voir le texte) sont indiquées dans la légende; pour les émulsions E3 deux différents échantillons suites aux deux différentes préparations avec les mêmes compositions sont analysées. (B) Contrainte seuil τ_c en fonction de l'inverse de la taille moyenne de goutte pour ces émulsions.

2.1.2 D'autres matériaux utilisés

Bentonite

La bentonite est une suspension d'argile smectique. Elle est préparée en mélangeant de l'eau avec la bentonite de *Impersol poudre* (*Société française des bentonites et dérivés*) sans aucun sel additif ; la fraction massique de la bentonite est contrôlée. Ici on a utilisée 3 concentrations : 12.5wt%, 9.4wt% et 8.9wt%. La suspension est d'abord agitée pendant 3 heures pour être bien homogénéisée, puis laissée au repos pendant au moins 24 heures pour permettre aux éléments en suspension de s'hydrater et de se disperser. La présence du sel provenant de l'eau ainsi que des ions provenant de l'argile en suspension écrantent les interactions répulsives entre les éléments suspendus, de sorte que la suspension est légèrement floculée. Les éléments en suspension ont un grand rapport d'aspect, et leur taille ne dépasse pas 1 μm [102]. Ils forment un réseau lenticulaire, i.e., les plaquettes suspendues s'agglomèrent aléatoirement pour former finalement un réseau dans lequel des régions diluées et des régions denses alternent. Ces réseaux présentent des pores dont la taille est celle des éléments suspendus [103, 104]. La bentonite est un fluide à seuil thixotrope.

Carbopol

Le carbopol peut être vu comme un ensemble de micro-éponges gonflés d'eau dans un état vitreux, i.e., elles forment un réseau coincé [105] et l'ensemble se comportent comme un solide. La taille varie entre 2 μm à 20 μm [106]. Pour préparer le gel [107], on commence par agiter de l'eau pure avec un agitateur (*Heidolph plastic agitator*) à 1000 rpm ; la masse de carbopol (Carbopol U10) est doucement ajoutée dans de l'eau en agitation. Après avoir ajouté du carbopol du hydroxide de sodium est rapidement ajouté. Pour assurer une bonne homogénéisation du gel, environ 24 heures d'agitation dans le mélangeur sont nécessaires.

Ketchup, moutarde et mousse à raser

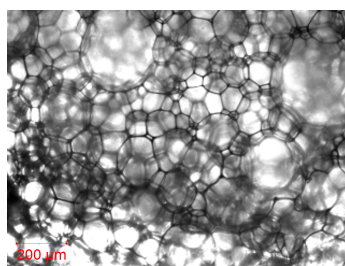


FIGURE 2.5 – Image d'un échantillon de mousse à raser sous microscope.

On utilise du ketchup (Heinz), de la moutarde (Amora) et de la mousse à raser (Mennen). Le ketchup contient de la sauce concentrée de tomates mûres, du vinaigre, du sucre, du sel et des épices. Ces ingrédients forment un réseau complexe dans la solution. La moutarde est une émulsion qui contient de l'eau, des graines de moutarde, du vinaigre, du sel, du régulateur d'acidité et de l'agent épaississant. Dans la bombe d'aérosol d'une mousse à raser on retrouve essentiellement de l'eau avec des tensioactifs tels que l'acide stéarique, triethanolamine et d'autres ingrédients cosmétiques. Quand on fait sortir la solution dans la bombe d'aérosol, la solution forme

une mousse avec de l'air dont la fraction volumique est de l'ordre de 92%. Une observation sous microscope montre que la taille des bulles varie de 30 μm à 400 μm .

2.1.3 Surfaces

Surfaces en acier inoxydable



FIGURE 2.6 – Les surfaces utilisées en géométries de disques parallèles du rhéomètre. De gauche à droite : surfaces striées (diamètre 40 mm), surfaces sablées (diamètre 60 mm), surfaces lisses (diamètre 60 mm).

Le constructeur du rhéomètre Kinexus fournit des géométries dont la surface est en contact avec le matériau. Elles sont toutes en métal inoxydable. On trouve des surfaces striées, des surfaces sablées et des surfaces lisses. En géométries des disques parallèles, les surfaces sont présentées sur la figure 2.6. La surface striée présente des picots triangulaires avec un angle au sommet de 90° , la hauteur du sommet de 0.6 mm et la distance entre deux sommets adjacents de 1.2 mm; la surface sablée a une rugosité de $(70 \pm 10) \mu\text{m}$ [108]. La rugosité de la surface lisse reste inconnue mais elle présente une rugosité intermédiaire entre la surface sablée et le wafer de silicium.

Surfaces de PMMA et papier de verre

Ensuite nous avons fabriqué des surfaces de PMMA. Leur rugosité est inconnue mais elles ont été polies à l'atelier. Nous avons également collé du papier de verre (OTG, rugosité environ 0.2 mm [109]) sur les géométries existantes du rhéomètre.

Surface lisse de silicium

Les surfaces du wafer de silicium sont parmi celles les plus utilisées dans notre travail. On a d'abord les wafers de silicium avec une face polie (figure 2.7A, fournis par *Si-Mat* ou *Addison Engineering Inc.*). Ces surfaces ont été polies avec soin : des mesures au microscope à force atomique montrent qu'elles ont atteint une rugosité inférieure à 0.3 nm, i.e., la moyenne quadratique de l'ondulation de la surface est inférieure à 0.3 nm (qu'on définit comme la rugosité de la surface), ce qui est du même ordre de grandeur que l'épaisseur d'une monocouche d'atomes [110]. Nous avons effectué des mesures d'angles de contact sur les wafers de silicium : il vaut $(12 \pm 5)^\circ$ pour l'eau pure, $(17 \pm 5)^\circ$ pour l'eau+3w% SDS, $(36 \pm 5)^\circ$ pour l'eau+3w% TTAB

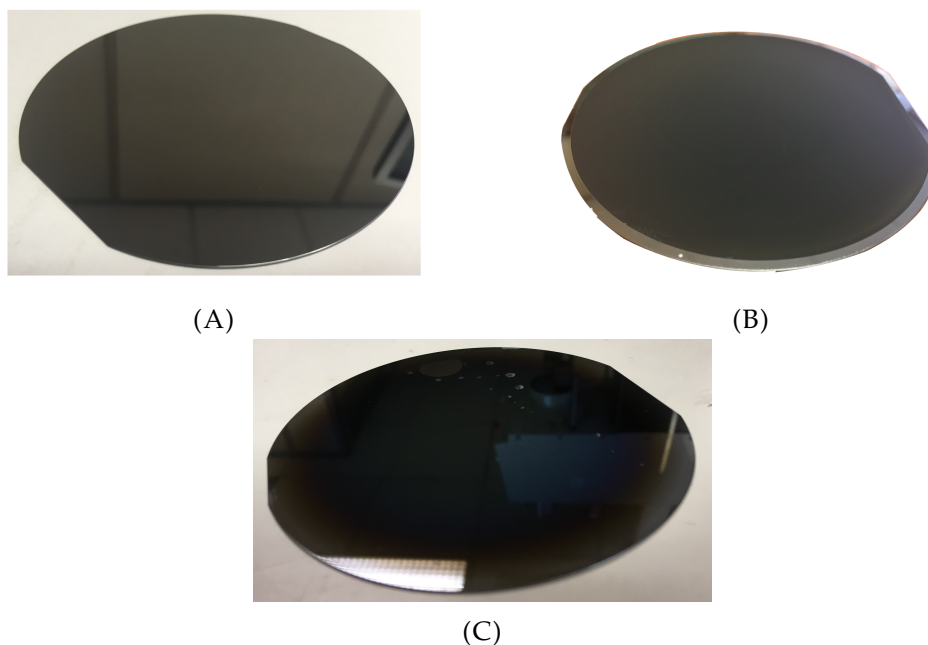


FIGURE 2.7 – (A) Wafer de silicium lisse. (B) Black Silicon avec 20 min de gravure. (C) Wafer de silicium revêtu de C_xF_y (épaisseur du revêtement 245 nm).

et $(40 \pm 5)^\circ$ pour l'eau+3w% Tween 20®; pour les huiles l'angle de contact est trop petit pour être mesuré : typiquement il est inférieur à 10° . À partir des wafers de silicium nous avons préparé des surfaces de dioxyde de silicium SiO_2 . En effet, la surface lisse de silicium, qui devrait être une surface hydrophobe, s'oxyde naturellement dans l'air et devient une surface hydrophile, mais on ne contrôle pas le degré d'oxydation. Pour la préparation de ces surfaces on introduit des wafers de silicium dans un four chauffé à $40^\circ C$, puis on injecte du H_2 et O_2 dans le four.

Surfaces de silicium revêtues de C_xF_y

Pour faire varier les propriétés de mouillage de la surface, on a aussi déposé une couche de C_xF_y sur les wafers de silicium (voir la figure 2.7C; on ne connaît pas la composition chimique exacte du revêtement, i.e., la valeur exacte de x et de y). Pour cela on injecte un plasma de C_xF_y à la surface des wafers avec une vitesse d'injection de 200 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), une pression supérieure à 10 Pa et une source radiofréquence de (1800 ± 10) W. L'épaisseur finale du dépôt varie selon le temps total d'injection. Comme on n'observe pas de rugosité au microscope électronique à balayage (MEB), on conclut que leur rugosité est en-dessous de 10 nm. Pour ces surfaces les angles de contacts sont les suivants : $(40 \pm 5)^\circ$ pour l'eau+3w% SDS et l'eau+3w% TTAB; pour les huiles l'angle de contact est toujours trop petit pour être visualisé. On note que sur un ruban de polytétrafluoroéthylène (appelé Teflon) nous avons observé les courbes d'écoulements presque identique à celle sur du C_xF_y ; comme en plus ces deux surfaces ont des propriétés de mouillage semblables on nommera les surfaces de C_xF_y surfaces de «Teflon».

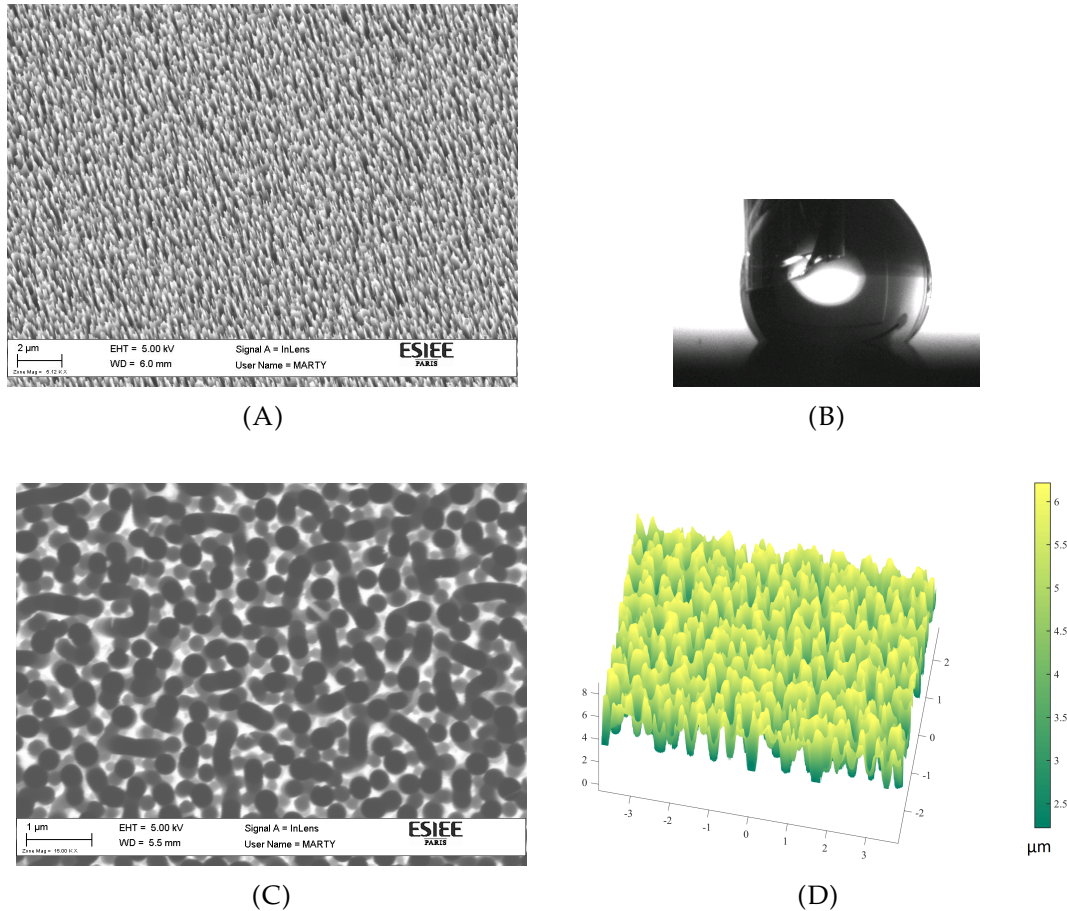


FIGURE 2.8 – (A) Image de Black Silicon sous MEB; l’angle d’observation est de 30°. (B) Dépôt d’une goutte d’eau sur Black Silicon; le diamètre de la goutte est de l’ordre du millimètre. (C) Image de Black Silicon sous MEB; l’angle d’observation est de 90°. (D) Image reconstituée.

Black Silicon

À partir des wafers de silicium polis, nous avons fabriqué des surfaces de Black Silicon (figure 2.7B). Le Black Silicon est une surface microtexturée; elle possède des picots denses qui ont un grand rapport aspect (typiquement 10 [111]). La figure 2.8A montre une image de Black Silicon prise au MEB. Cette surface est superhydrophobe pour de l’eau pure : comme l’illustre la figure 2.8B, l’angle de contact de l’eau pure sur le Black Silicon est supérieur à 120°. La superhydrophobie est connue sous le nom d’effet Lotus [112]. Pour l’eau contenant du tensioactif, on ne voit plus cet effet et l’angle de contact devient plus petit. Pour fabriquer le Black Silicon, on utilise la méthode de gravure dite *Cryogenic Reactive Ion Etching* (cryo-RIE) décrite dans les travaux de Abi Saab et al. [113], pour laquelle on alterne entre gravure avec du gaz de SF_6 et passivation avec du O_2 à basse température. À la fin du traitement on dépose une couche de C_xF_y sur ces surfaces. Le temps total du traitement est de 20 min pour la figure 2.7B et 10 min pour la figure 2.8. Les images de la figure 2.8 ne fournissent pas d’informations quantitatives sur la topologie de la surface. Pour les obtenir on enregistre d’abord une image au MEB avec un angle d’observation de 90° (une vue de dessus, figure 2.8C); ensuite on coupe le Black Silicon pour mesurer le profil de la micro-texture. Ainsi on établit une correspondance entre les niveaux de

gris de la figure 2.8C et le niveau de la surface. Cette correspondance sert de base pour construire la topologie 3D de Black Silicon (figure 2.8D) [114]. Les figures 2.8C et 2.8D correspondent au Black Silicon avec un temps de traitement de 10 min ; pour le Black Silicon avec des temps de traitement de 20 min et 30 min on n'observe pas de différence sur la topologie de la surface (pour un échantillon d'image sur un endroit quelconque de Black Silicon). On observe que la surface présente effectivement des picots très pointus de hauteurs environ $6\text{ }\mu\text{m}$; l'espace typique entre deux picots est de l'ordre de quelques μm . Une telle longueur typique est du même ordre de grandeur que la taille moyenne des gouttes de l'émulsion.

Surfaces de verre

Pour les profils de vitesse mesurés à l'IRM, on a utilisé des capillaires en verre au LEMTA (Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique Appliquée) à l'Université de Lorraine et une cellule de Couette avec cylindre intérieur en PMMA et cylindre extérieur en verre à Bruker Biospin GmbH. La rugosité et les angles de contact n'ont pas été mesurés mais les résultats montrent qu'il y a présence de glissement des émulsions sur ces surfaces (la rugosité devrait être inférieure au micromètre et l'angle de contact inférieur à 60°). Pour comparer avec les résultats du rhéomètre nous avons aussi mesuré les courbes d'écoulement sur un morceau de verre plat pour lequel on n'a pas quantifié la rugosité ni les propriétés de mouillage.

Procédure du nettoyage

Afin de rendre les surfaces propres avant de regarder le glissement, il est nécessaire de nettoyer les surfaces sans les abîmer. La procédure de nettoyage varie selon le type de surfaces. Les géométries en acier fournies par le constructeur du rhéomètre sont nettoyées avec du produit vaisselle et une éponge et ensuite rincer avec de l'eau ; il est aussi possible d'utiliser les solvants tels que l'éthanol, l'isopropanol et l'acétone pour enlever les produits difficilement nettoyable comme les émulsions inverses. Les wafers de silicium peuvent également être nettoyés avec les mêmes produits liquides, mais on utilise des chiffons microfibre pour les optiques pour essuyer ces surfaces afin de ne pas laisser de rayures. Quand les surfaces sont revêtues de C_xF_y il n'est plus possible d'utiliser de solvants organiques car ceux-ci enlèvent le revêtement ; dans ce cas on rince les surfaces avec une quantité importante d'eau et on souffle de l'air sur les surfaces. Il en résulte qu'après une expérience avec l'émulsion inverse sur les surfaces revêtues de C_xF_y , ces surfaces ne sont plus réutilisables car on ne trouve plus les moyens d'enlever les matériaux sans utiliser des solvants organiques. Enfin pour les surfaces du PMMA on évite également les solvants organiques et on utilise le produit vaisselle avec la face molle de l'éponge pour nettoyer cette surface car les solvants organiques attaquent le PMMA et abîment les surfaces.

2.2 Méthodes de mesures

2.2.1 Rhéométrie en rotation

Dans la partie rhéométrie nous avons essentiellement travaillé avec les rhéomètres Malvern® *Kinexus ultra+* et *Kinexus pro+*. Les rhéomètres sont contrôlés en

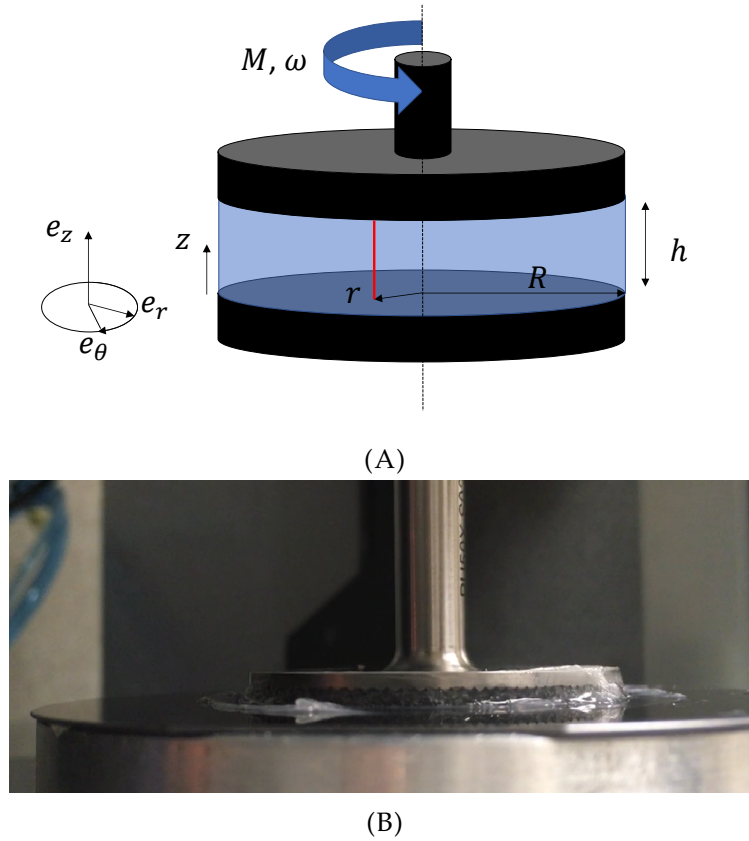


FIGURE 2.9 – (A) Schéma d’une géométrie plan-plan avec matériau chargé. (B) Image du rhéomètre avec du carbopol entre les disques paramètres; la surface supérieure est une surface striée et la surface inférieure est un wafer de silicium; excès du matériau à l’extérieur de l’entrefer est visible.

contrainte, i.e., ils appliquent un couple dans un intervalle avec une précision (intervalle 0.5 nN m à 250 nN m et précision 0.05 nN m pour *Kinexus ultra+* et intervalle 1 nN m à 225 nN m et précision 0.1 nN m pour *Kinexus pro+*), tout en enregistrant le déplacement en rotation (précision < 10 nrad). Quand on applique une vitesse, les rhéomètres utilisent une boucle de rétroaction dans laquelle ils cherchent la contrainte optimale pour atteindre la vitesse désirée. Les rhéomètres sont aussi capable de contrôler la température mais on n’utilise pas cette fonction. Tous nos tests sont réalisés dans une salle d’expérience avec une température ambiante fixée à 25 °C. On utilise le logiciel *rSpace for Kinexus* pour envoyer des instructions aux rhéomètres et extraire les données de mesures.

Pour mesurer l’écoulement du matériau et le glissement, on utilise essentiellement les géométries disques parallèles schématisées sur la figure 2.9A. L’écoulement du matériau dans cette géométrie est analysé en détail dans la section B.2 de l’annexe B. Nous avons réalisé des mesures avec différentes combinaisons de surfaces supérieures et inférieures, mais on utilise essentiellement les surfaces striées ou collées au papier de verre pour le plan supérieur. Dans le cas où la surface supérieure est une surface rugueuse (striée ou collée au papier de verre) et celle inférieure est une surface lisse de silicium, le gradient de vitesse en-dessous de la contrainte seuil est 0.5 fois du gradient de vitesse obtenu avec deux surfaces lisses de silicium pour la même contrainte; de plus, la rugosité des surfaces rugueuses est bien supérieure à la taille des éléments suspendus des matériaux testés. Ces résultats suggèrent que

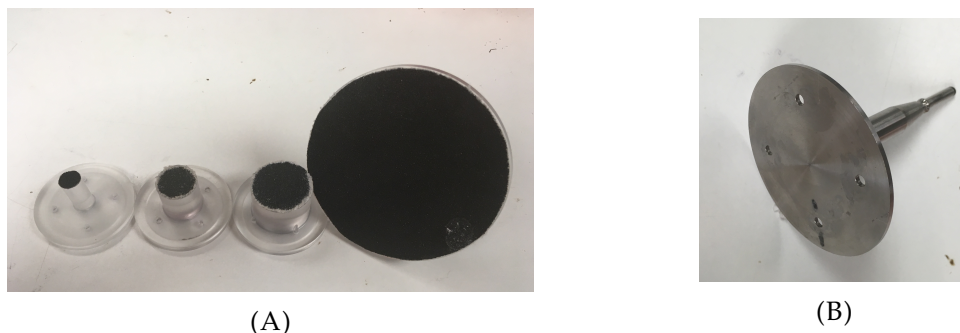


FIGURE 2.10 – (A) Papiers de verre collés sur des surfaces de différents diamètres en PMMA : 1 cm, 2 cm, 3 cm et 9 cm de gauche à droite. (B) Adaptateur qui relie la surface collée au papier de verre au rhéomètre.

la surface striée ainsi que le papier de verre suppriment toutes les deux le glissement. Pour faire varier le diamètre de l'échantillon, nous avons fabriqué des surfaces avec différents diamètres (figure 2.10A) ; ces surfaces sont ensuite installées sur un adaptateur (la figure 2.10B) pour être connectées au rhéomètre. On utilise différentes surfaces pour le plan inférieur : des surfaces rugueuses (striée, sablée, papier de verre) sont utilisées pour regarder l'écoulement du bulk tandis que des surfaces lisses (wafer de silicium, wafer revêtu de C_xF_y , etc.) sont utilisées pour étudier le glissement (voir la figure 2.9B). Avant de cisailier le matériau, on place l'échantillon sur la surface en bas, puis on approche la surface supérieure jusqu'à atteindre le gap désiré (1 mm la plupart du temps, la précision étant de $0.1\ \mu\text{m}$). On enlève ensuite l'excès de matériau pour que la configuration ressemble au mieux à la figure 2.9A, i.e., l'échantillon remplit exactement l'espace entre les deux surfaces. En pratique il est difficile d'obtenir exactement une forme cylindrique : les matériaux en excès peuvent apparaître à l'extérieur de l'entrefer (voir la figure 2.9B). Tant que la quantité en excès est négligeable par rapport à la quantité de l'échantillon contenu dans l'entrefer on peut négliger l'effet de l'excès de l'échantillon. Durant toute l'expérience l'échantillon est préservé dans un environnement à la pression de vapeur saturante pour minimiser l'évaporation. Pour cela on a fabriqué une cellule avec une éponge imbibée d'eau collée à la paroi intérieure ; on couvre l'échantillon par cette cellule. Pour connaître les lois de comportement en régime permanent d'une manière reproductible, nous avons développé une séquence de fluage. Dans cette séquence un précisaillement à $100\ \text{s}^{-1}$ est d'abord appliqué pendant 2 min. Pour chaque point de la courbe d'écoulement, on précisaille le matériau à $50\ \text{s}^{-1}$ pendant 20 s, ensuite on impose une contrainte nulle pendant 5 s, puis on impose une contrainte fixe τ tout en enregistrant la déformation en fonction du temps. Le gradient de vitesse en précisaillement ($50\ \text{s}^{-1}$ et $100\ \text{s}^{-1}$) est choisi de manière à ne pas être trop élevé pour éjecter le matériau de l'entrefer, ni trop faible comparé au gradient de vitesse atteint avec les niveaux de contraintes fixes imposés. Le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ associé à τ est obtenu en calculant la pente de la fonction déformation vs. temps quand on est en régime d'écoulement permanent. Pour atteindre le régime permanent, i.e., observer une croissance du gradient de vitesse proportionnelle au temps, on attend en général entre 1 min et 5 min. Cette séquence s'applique aussi à d'autres géométries de rhéomètre telles que les cylindres coaxiaux et le cône-plan. Pour une description détaillée des séquences le lecteur peut consulter la section C.1.1 de l'annexe C.

Avec le rhéomètre nous avons utilisé une configuration spéciale pour observer

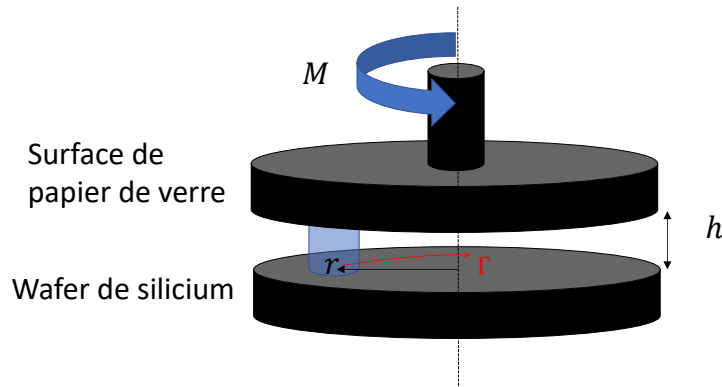


FIGURE 2.11 – Schéma d'une goutte d'émulsion tournante; la goutte est écrasée et on la considère sous une forme cylindrique.

le glissement (voir la figure 2.11). Dans cette situation une goutte d'émulsion à volume connu Ω est coincée dans une géométrie de plan-plan parallèles; la surface supérieure est une surface de papier de verre et la surface inférieure est une surface lisse de silicium. Après avoir descendu le gap à h on applique un couple M pour faire glisser la goutte. À la fin de l'expérience on fait remonter la surface supérieure pour observer qualitativement à l'œil nu la trace du déplacement de la goutte. À la section 3.4 du chapitre 3, nous avons montré l'image de l'expérience de l'émulsion directe sur la figure 3.7 et celle de l'émulsion inverse sur la figure 3.11A.

2.2.2 Plan incliné

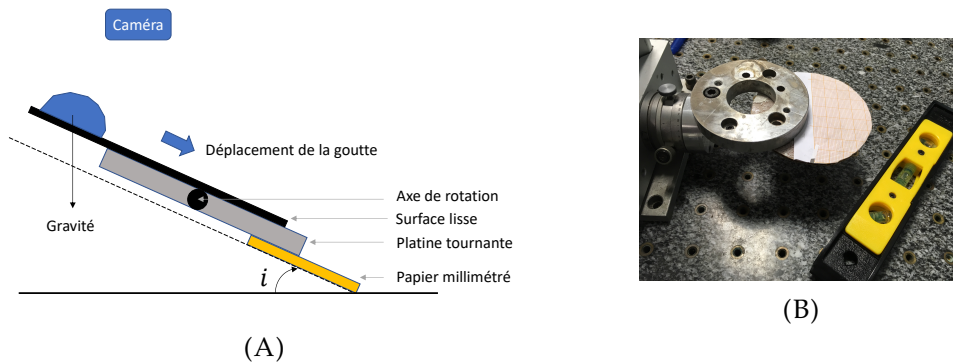


FIGURE 2.12 – (A) Schéma de l'expérience du plan incliné. (B) Platine tournante qui sert de support au wafer de silicium, papier millimétré et niveau à bulles; la surface lisse et la goutte d'émulsion schématisées sur la figure 2.12A ne sont pas présentes sur cette figure.

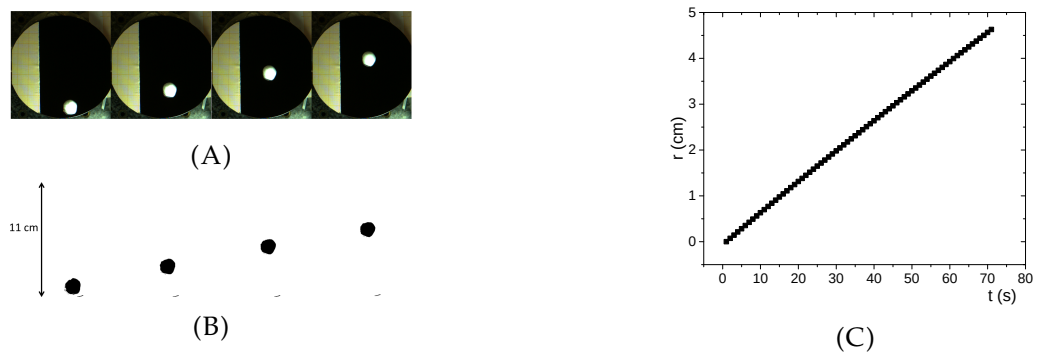


FIGURE 2.13 – (A) Images enregistrées pendant une expérience en plan incliné pour l'émulsion A4 de la table 2.2 à 1 mL et 16.5° ; les temps sont respectivement : 1 s, 25 s, 50 s et 71 s (la première image est considérée prise à 1 s). (B) Images binarisées correspondantes à partir desquelles on calcule le déplacement du centre de masse; l'échelle de la distance indiquée dans la figure est déduite du papier millimétré illustré sur la figure 2.13A. (C) La position du centre de masse en fonction du temps déduit des images enregistrées

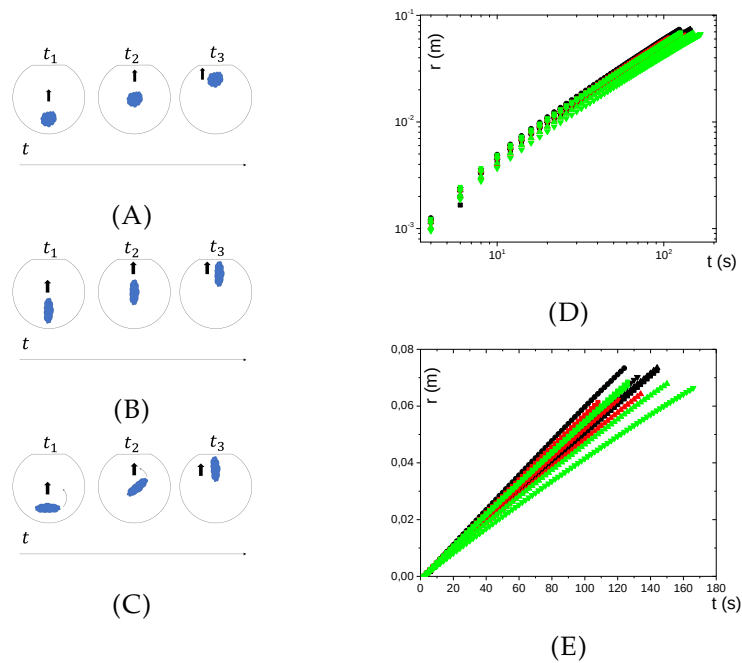


FIGURE 2.14 – (A), (B) et (C) : schémas du déplacement des gouttes avec différentes formes; les taches bleues représentent les gouttes d'émulsions (vue de dessus); la flèche dans les cercles indique la direction du déplacement; le temps augmente de gauche à droite sur chaque figure. (A) Forme arrondie; (B) forme allongée avec la direction de la longueur parallèle à la direction du déplacement; (C) forme allongée avec la direction de la longueur perpendiculaire à la direction du déplacement. (D) et (E) : position de la goutte en fonction du temps pour différentes formes de la goutte; noirs : forme arrondie; rouges : forme allongée avec la direction de la longueur parallèle à celle du déplacement; verts : forme allongée avec la direction de la longueur perpendiculaire à celle du déplacement; le volume est 2 mL et l'angle d'inclinaison est 10° . (D) Échelle log-log; (E) échelle linéaire.

Dans cette partie on présente les dispositifs utilisés pour observer le glissement de l'émulsion sur des surfaces inclinées. La figure 2.12A présente le schéma de l'expérience. Une goutte est injectée sur le plan avec une seringue à volume contrôlé (la seringue est graduée à 0.1 mL). On fait varier le volume entre 0.2 mL et 2 mL. La forme de la goutte au repos est déterminée par la distribution de pression hydrostatique au sein de la goutte et sa contrainte seuil [81]. Comme le temps d'évolution de la forme est petit devant le temps de glissement durant lequel on enregistre l'image, on ne considère pas d'évolution de la forme. Pendant tout le déplacement, la goutte garde la même forme, indiquant qu'elle reste dans son état solide et glisse le long de la paroi. On contrôle l'angle d'inclinaison via un support relié à un rotor illustrés sur la figure 2.12B. La précision de l'angle est $\pm 0.5^\circ$. Avant de commencer l'expérience, on utilise le niveau à bulles sur la figure 2.12B pour trouver le niveau horizontal. Une fois posée sur le plan incliné, la goutte commence alors à se déplacer. L'aspect théorique du déplacement est discuté à la section B.6 de l'annexe B. On utilise une caméra placée au-dessus du matériau pour enregistrer le déplacement de la goutte. Un papier millimétré est placé à côté de la goutte pour connaître la distance de déplacement. La figure 2.13A montre quelques images enregistrées pendant une expérience en plan incliné. Ces images sont d'abord importées sur ImageJ ensuite binarisées comme illustre la figure 2.13B. Enfin on utilise *Multitracker* plugin pour connaître la position du centre de masse de la goutte en fonction du temps. Pour connaître la surface de contact on modélise le contour de la goutte avec l'outil *Polygon* puis mesurer sa surface (*Analyze->Measure*).

En plus de la variation de l'angle d'inclinaison, du volume de la goutte et des surfaces, nous avons fait varier la forme de la goutte pour connaître son éventuel impact sur le déplacement. Il se trouve que pour une forme arrondie (figure 2.14A) et une forme allongée avec la direction de la longueur parallèle à celle du déplacement (figure 2.14B), la goutte se déplace sans tourner sur elle-même, alors que quand la goutte a une forme allongée dont la direction de la longueur est perpendiculaire à celle de l'écoulement, la goutte tourne sur elle-même tout en se déplaçant jusqu'à ce que la direction de sa longueur retrouve sa direction parallèle à celle de l'écoulement (la figure 2.14C). Que ce soit en échelle log-log (figure 2.14D) ou en échelle linéaire (figure 2.14E), on n'observe pas d'impact de la forme sur la courbe du déplacement de la goutte).

2.2.3 Expérience de traction

Pour induire une élongation du matériau, on utilise les rhéomètres et la machine de traction électro-mécanique (Instron® modèle 3365). Les rhéomètres sont les mêmes que ceux utilisés en rotation ; ils peuvent mesurer un intervalle de force normale 0.001 N à 20 N avec une précision de 0.5 N. La machine de traction est équipée d'une cellule de détection capable de mesurer une force normale qui va jusqu'à 10 N avec une précision relative de 10×10^{-6} fois la force maximale (i.e., 1×10^{-6} N). Après avoir collé les surfaces sur la cellule de détection et le support, on enregistre la force normale à vide, dont la moyenne est utilisée pour ajuster le niveau zéro de la force normale mesurée par la suite. Ensuite on injecte le matériau à la surface inférieure avec une seringue pour contrôler le volume, et on abaisse la surface supérieure jusqu'à atteindre le gap désiré (0.5 mm dans la plupart des cas) ; le matériau est alors écrasé. Après un bref repos (environ 3 s ; le temps de repos n'a pas d'influence sur la contrainte mesurée) on soulève la surface supérieure soit à vitesse de séparation U constante soit à taux de déformation $\dot{\epsilon}$ constant tout en enregistrant la

force normale durant l'ascension de la surface. L'évolution de la force normale en fonction du gap sera discutée au chapitre 6.

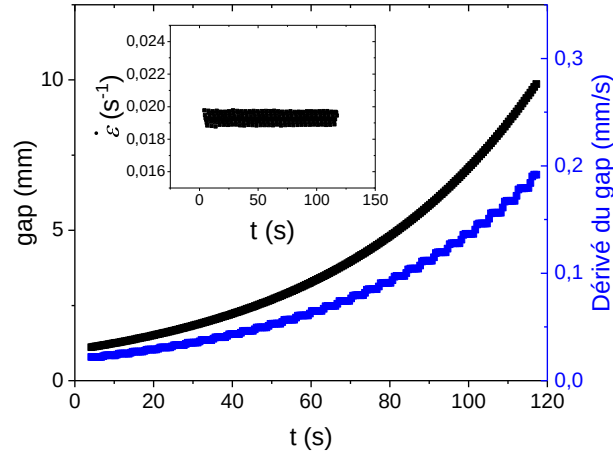


FIGURE 2.15 – Variation du gap (courbe noire) et sa dérivé par rapport au temps (courbe bleue) en fonction du temps pour un test à $\dot{\epsilon} = 0.02 \text{ s}^{-1}$ selon la séquence décrite dans le texte. Insert : $\dot{\epsilon}$ effectif calculé en divisant la dérivée du gap par le temps.

La plupart des tests avec la vitesse d'ascension U constante sont effectués avec la machine de traction. On a mesuré la force normale au taux de déformation $\dot{\epsilon}$ aux rhéomètres. On a mis en place une technique pour imposer $\dot{\epsilon}$ constant : le rhéomètre détecte le gap actuel h_i puis impose une vitesse constante U_i de sorte que $U_i/h_i = \dot{\epsilon}$ pour un temps court, puis répète le calcul en fonction du nouveau gap h_{i+1} atteint grâce à l'étape de déplacement précédent. Le résultat montre que le taux de déformation $\dot{\epsilon}$ a une erreur qui ne dépasse pas 12% de la valeur de $\dot{\epsilon}$ imposée. Comme illustré la figure 2.15, quand on impose un taux de déformation $\dot{\epsilon}$ qui vaut 0.02 s^{-1} , $\dot{\epsilon}$ effectif calculé par le rapport entre la dérivée de la vitesse par rapport au temps et le temps (insert) est très proche de la valeur imposée.

Une description détaillée de la séquence d'élongation à $\dot{\epsilon}$ constant au rhéomètre se trouve à la section C.1.2 de l'annexe C ; une méthode d'élongation à vitesse constante avec la machine de traction électro-mécanique est décrite à la section C.2 de l'annexe C.

2.2.4 Vélométrie par IRM

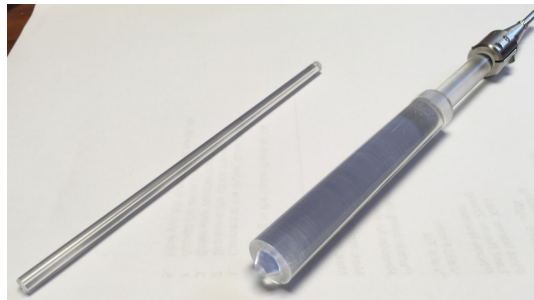


FIGURE 2.16 – Capillaire (gauche, diamètre intérieur 0.4 mm) et cylindre intérieur en PMMA utilisés en IRM.

Écoulement dans des capillaires

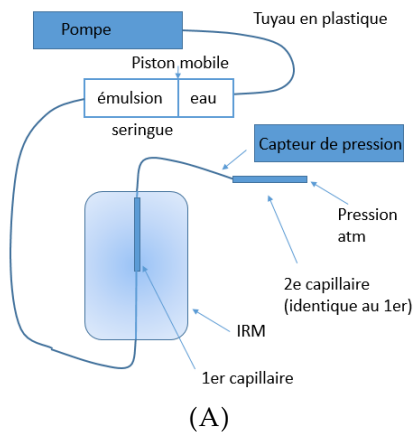


FIGURE 2.17 – (A) Schéma des dispositifs de mesure. (B) Photo de l'espace de travail.

Les mesures de profils de vitesse des émulsions dans des capillaires ont été effectuées au Laboratoire LEMTA (Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée) de l'Université de Lorraine. Les dispositifs sont schématisés sur la figure 2.17A. Les tuyaux en plastiques ont un diamètre intérieur de 0.4 cm. Une pompe contrôlée en débit pousse de l'eau dans une seringue métallique ; au sein de la seringue on trouve un piston mobile qui sépare la chambre de l'eau et la chambre de l'émulsion. Lorsque la pompe est en marche, le piston pousse l'émulsion pour la faire écouler dans le circuit. On trouve d'abord un premier capillaire immergé dans la cellule IRM sur lequel on effectue les mesures de profils de vitesse d'écoulement ; un deuxième capillaire identique est relié en série sur lequel on mesure la perte de charge. Comme les deux capillaires sont identiques, on fait l'hypothèse que la perte de charge est associée à chaque mesure de profils de vitesse une fois que l'écoulement permanent est établi. Les capillaires sont en verre et leur diamètre intérieur varie de 0.4 mm à 2 mm et la longueur reste à 15 cm (voir la figure 2.16 pour un exemple de capillaire). Le débit imposé est limité par la qualité des joints entre différents composants du circuit : un débit imposé trop fort peut faire sauter les joints. Le spectromètre fournit un champ statique $B_0 = 14.1 \text{ T}$ et un gradient de 150 G cm^{-1} . La fenêtre d'acquisition du signal est un carré dont le côté est de 0.3 cm dans le plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement pour les capillaires de diamètres 2 mm et 1 mm ; il est de 0.4 cm pour les diamètres de 1.2 mm, 0.8 mm et 0.6 mm. Comme il y a 256 pixels sur chaque direction, on a des résolutions d'environ $12 \mu\text{m}$ ou $16 \mu\text{m}$ dans la section du capillaire. Dans la direction d'écoulement nous avons adopté des résolutions adaptées, variant de 0.2 cm à 1.5 cm, pour accumuler un signal suffisant tout en essayant de ne pas être perturbés par l'angle entre la direction de l'écoulement dans le capillaire et la direction verticale de la fenêtre d'acquisition.

La figure 2.18A montre une carte de vitesse dans la section du capillaire perpendiculaire à la direction de l'écoulement. On voit qu'à l'intérieur du cercle où la vitesse est non nulle, la vitesse d'écoulement est homogène dans la plupart de la région : on a un écoulement bouchon avec une vitesse d'écoulement proche de 2 cm s^{-1} ; à l'approche de la paroi du capillaire on a une chute de vitesse. On peut ensuite trouver le centre du cercle puis tracer la vitesse en chaque point de cette carte en fonction de sa distance par rapport au centre pour obtenir la figure 2.18B, puisque

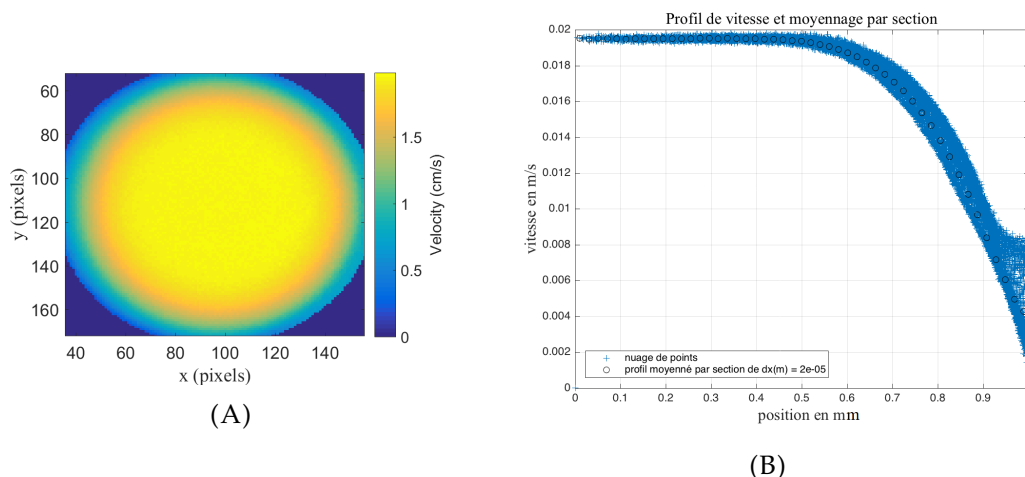


FIGURE 2.18 – Capillaire de diamètre 2 mm débit de l'émulsion 3 mL/min (l'émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyenné.

la symétrie de la géométrie impose que la vitesse dépend uniquement de la distance du point considéré par rapport au centre du capillaire (l'analyse théorique de l'écoulement dans une conduite se trouve à la section B.5 de l'annexe B). On obtient la distribution de la vitesse en fonction du rayon r : la région de plug flow s'étend sur un disque du rayon d'environ 0.5 mm autour de l'axe central du capillaire ; à partir de cette distance et jusqu'à la paroi (position à 1 mm) la vitesse diminue. On peut appeler la région où la vitesse diminue la "zone de cisaillement". Dans cette zone, la chute de vitesse est d'autant plus brutale qu'on est proche de la paroi. Une différence qui distingue la région de plug flow et la zone de cisaillement se trouve dans le bruit de mesure : dans la région de plug flow le bruit de mesure ne dépasse pas 0.001 m s^{-1} alors qu'en zone de cisaillement, pour un rayon fixe, le nuage de points s'étend dans un intervalle dont la largeur atteint 0.002 m s^{-1} . Proche de la paroi le bruit est encore plus important et la vitesse varie de 0.002 m s^{-1} à 0.008 m s^{-1} . Le bruit peut avoir deux origines. Le bruit intrinsèque sur la mesure de vitesse à chaque voxel, qui dépend de l'électronique du système IRM et de la séquence de mesure. On ne connaît pas quantitativement l'amplitude de l'erreur liée à ce bruit mais on pense que ce bruit peut devenir négligeable par rapport à la deuxième source d'erreur : la vibration du capillaire pendant les mesures estimée à quelques dizaines de microns. Pour tracer la figure 2.18A nous avons mesuré la zone des vitesses non nulles qui n'est pas nécessairement circulaire ; après avoir trouvé la position (en unité pixels) du centre de cette zone, on délimite la zone à l'intérieur du capillaire et on rejette les données à l'extérieur de cette zone. À cause de la vibration du capillaire, la zone qui mesure l'écoulement à l'intérieur du capillaire peut s'élargir dans une certaine direction dans le plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement. Ce traitement de données est susceptible de rejeter les données sur la vitesse à l'intérieur du capillaire et induire des erreurs notamment sur la vitesse proche de la paroi. Une meilleure méthode consiste à estimer le bord de la section du capillaire à partir de la carte de vitesse sur l'ensemble de la fenêtre d'acquisition, puis interpoler la vitesse à l'intérieur du capillaire (qui n'est pas circulaire à cause de la vibration) en une carte de vitesse dans une région circulaire bien définie avec les bonnes dimensions. Cela nécessiterait un code Matlab capable de distinguer le bord du capillaire sans être

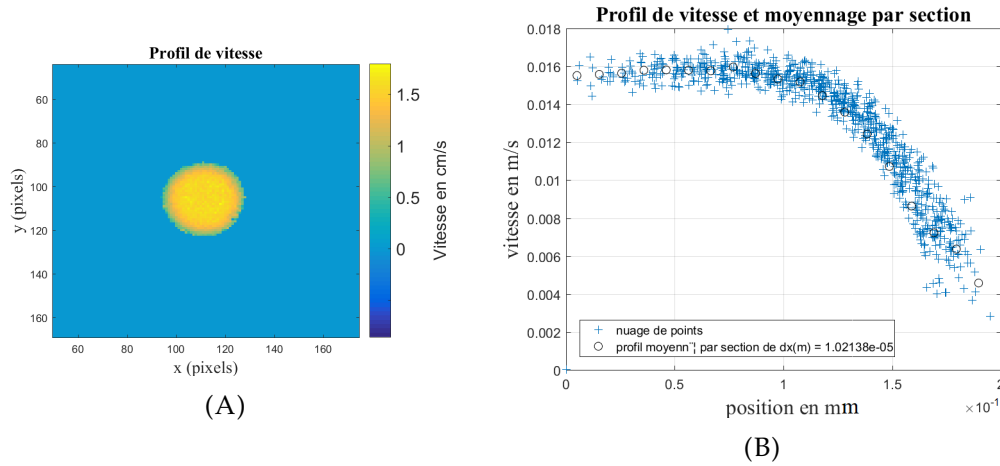


FIGURE 2.19 – Capillaire de diamètre 0.4 mm débit de l’émulsion 0.1 mL/ min (l’émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyenné.

affecté par les bruits de mesures en dehors du bord. Pour le moment on fait l’hypothèse que la plupart des points proches de la paroi sur la figure 2.18B indiquent bien la vitesse proche de la paroi, de sorte que le profil de vitesse moyen reflète bien l’écoulement du fluide le long du rayon. Comme les données sont d’autant plus bruitées que le diamètre du capillaire est petit et le débit imposé est faible (e.g., comparaison entre les figures 2.18 2.19), on ne considère les mesures pertinentes que si les capillaires ont un diamètre supérieur ou égal à 0.6 mm et un débit supérieur ou égal à 1 mL/ min sauf pour le capillaire de 0.6 mm pour lequel on prend en compte les débits qui descendent jusqu’à 0.6 mL/ min. Sur la figure 2.18B on a regroupé les points par l’intervalle de 20 μm en abscisse, puis on calcule la moyenne des vitesses indiquées par les points contenus dans chaque intervalle pour obtenir un profil de vitesse moyenné (les cercles noirs sur la figure 2.18B).

Pour estimer la vitesse de glissement V_s à partir des profils de vitesses des figures 2.18B et 2.19B, on calcule l’intersection de la position de la paroi et les profils de vitesse moyens extrapolés à cette position. Dans ce cas l’incertitude est liée à la position du mur. En même temps pour chaque profil, nous avons effectué des mesures de perte de charge dans les capillaires. On a utilisé cette mesure pour tracer les courbes d’écoulement (figure 5.2 à la section 5.1 du chapitre 5 et figures D.31 et D.32 à l’annexe D). On a aussi mesuré la loi de comportement des émulsions au rhéomètre, à partir de laquelle on peut estimer la contrainte τ proche de la paroi à partir du gradient de vitesse (la pente des profils de vitesse) proche de la paroi; en utilisant la loi de comportement obtenue au rhéomètre on obtient la contrainte associée à chaque V_s . On a utilisé les contraintes estimées par cette façon pour tracer la figure 5.3 à la section 5.1 du chapitre 5.

Écoulement dans une cellule de Couette

Les mesures de profils de vitesse des émulsions dans une cellule de Couette ont été effectuées chez Bruker Biospin GmbH à Rheinstetten en Allemagne. Les séquences de mesures, appelées *Pulsed Gradient Spin Echo Velocity Imaging*, sont décrites en détails par P. T. Callaghan [55]. On utilise les dispositifs schématisés sur la figure 2.20A. Le moteur impose une vitesse de rotation au cylindre intérieur du

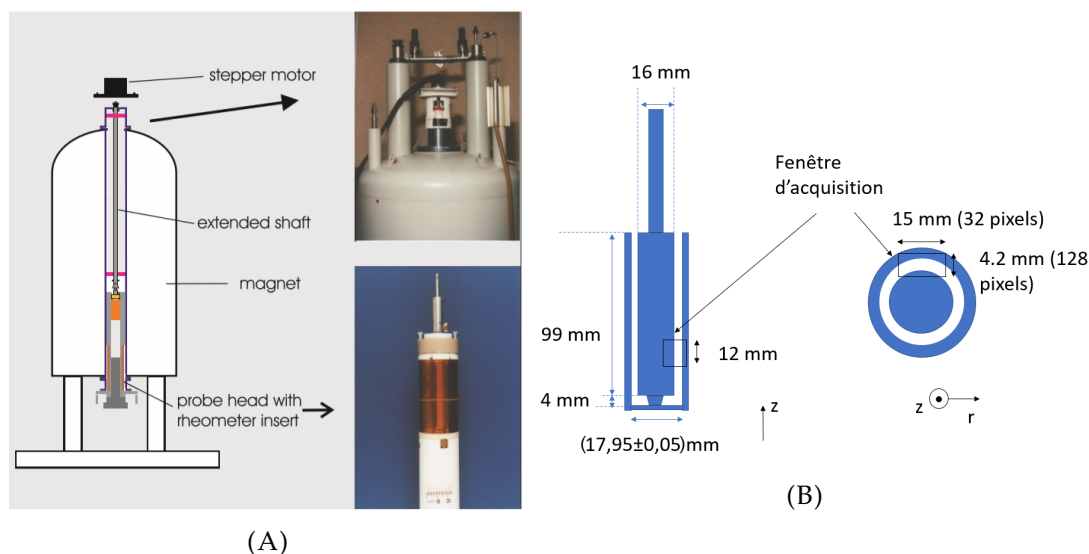
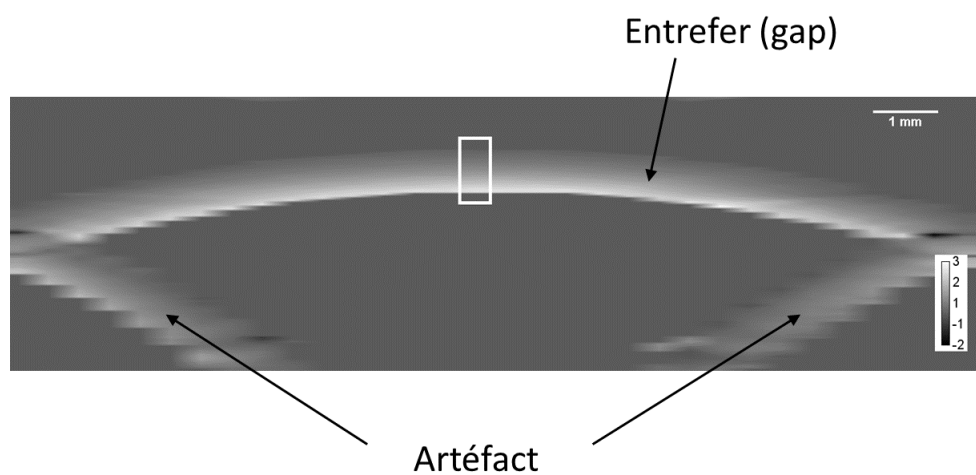


FIGURE 2.20 – (A) L'image standard d'un spectromètre dans l'article de Callaghan et al. [115]; le moteur et la sonde sont montrées sur la figure. (B) Dimensions de la cellule de Couette; le nombre de pixels utilisés dans chaque direction est indiqué.

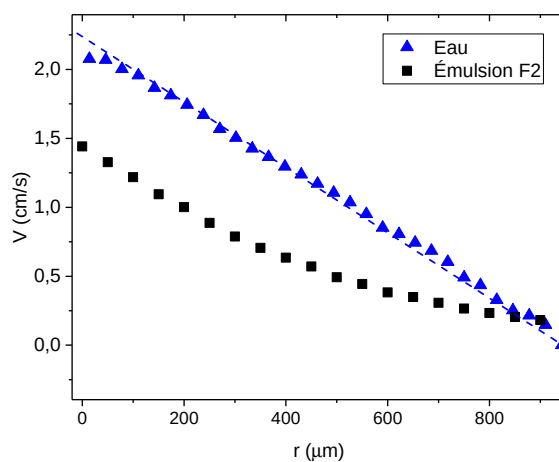
cellule via l'arbre d'entraînement. Il peut imposer une vitesse qui varie de 0 Hz à 10 Hz (0 m s^{-1} à 0.5 m s^{-1} en terme de vitesse tangentielle sur la surface du cylindre intérieur). Les dimensions de la cellule sont précisées sur la figure 2.20B. Une vibration horizontale de l'ordre de $\pm 50 \mu\text{m}$ peut légèrement impacter la qualité du signal : une telle grandeur est comparable à la taille d'un pixel dans la direction radiale du cylindre. Le cylindre intérieur est en PMMA (figure 2.16), le cylindre extérieur est en verre. Les deux surfaces sont polies mais on ne connaît pas quantitativement leur rugosité. Le spectromètre a un champ statique $B_0 = 7 \text{ T}$ et la température est maintenue à 25°C . Les dimensions de la fenêtre d'acquisition sont précisées sur la figure 2.20B.

La figure 2.21B montre une carte de vitesse obtenue dans la fenêtre d'acquisition. La forme du gap est bien visible : au sein du gap la vitesse est non nulle avec une couleur moins foncée que l'extérieur du gap. On observe aussi deux bandes droites qui ne correspondent pas au signal émis par le matériau en écoulement. Ces bandes sont des artéfact de mesure. Leur origine physique reste inconnue. Une fois que le régime permanent est établi, on fait l'hypothèse que la vitesse dépend uniquement de la position radiale r . Le lecteur peut consulter la section B.4 de l'annexe B pour l'aspect théorique de l'écoulement dans une cellule de Couette. Au centre de cette figure on choisit une région de largeur 4 pixels (1.875 mm, carré blanc sur la figure 2.21B) et on en fait la moyenne pour obtenir le profil de vitesse (figure 2.21B). On constate que pour l'émulsion et l'eau, le profil de vitesse augmente de gauche à droite, mais pour l'eau le point le plus proche de la paroi (proche de 0) ne suit pas la tendance de variation de la vitesse dans le profil à l'approche de cette paroi. Une telle tendance n'est pas physique car la contrainte est maximale près du mur et doit induire un cisaillement maximal. L'origine de ce phénomène est probablement qu'à l'approche du mur le pixel contient à la fois du matériau en écoulement qui produit du signal et le PMMA qui ne produit pas de signal ; le signal total est donc réduit ce qui produit une vitesse erronée. Pour calculer la vitesse de glissement on extrapole les derniers points proches de la paroi jusqu'à la paroi à l'exception du dernier point ; la différence de vitesse entre la vitesse tangentielle imposée par la paroi et

l'intersection du profil extrapolé avec la paroi donne la vitesse de glissement V_s . La contrainte correspondante ne peut être mesurée simultanément à l'acquisition du profil. Pour mesurer la contrainte on mesure la loi de comportement de l'émulsion au rhéomètre, et on déduit la contrainte subie par le fluide proche de la paroi associée à chaque vitesse de glissement à partir la pente des profils de vitesse proche de la loi. Un exemple de calcul se trouve à la section [B.4](#) de l'annexe [B](#).



(A)



(B)

FIGURE 2.21 – (A) Carte de vitesse obtenue dans une émulsion inverse (émulsion F2) pour une vitesse tangentielle imposée de 20.1 mm s^{-1} . (B) Profil de vitesse déduit pour l'émulsion F2 (carrés) et pour l'eau (triangles); la ligne pointillée correspond au profil de vitesse théorique attendu pour l'eau.

Chapitre 3

Glissement en cisaillement mesuré au rhéomètre

3.1 Premières explorations

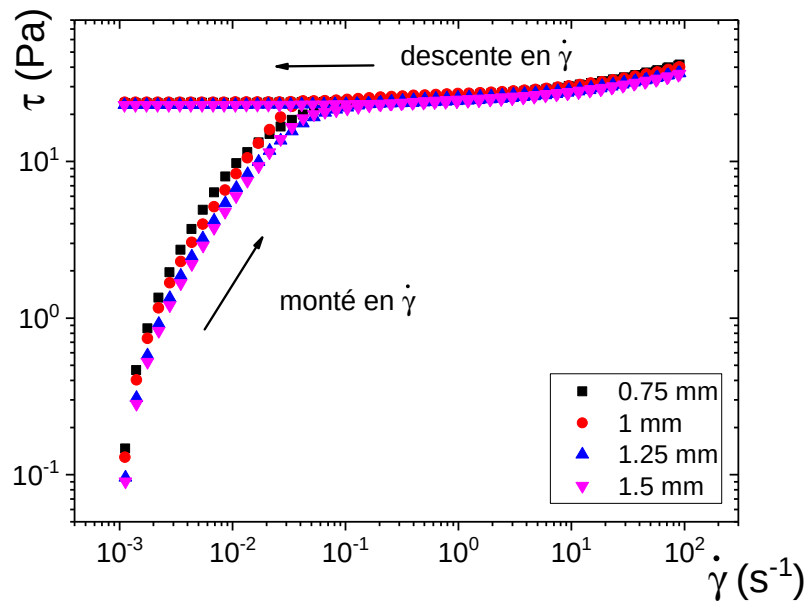


FIGURE 3.1 – Rampe de taux de cisaillement de l'émulsion C (voir la table 2.2 du chapitre 2 pour les noms des émulsions) aux différents gaps (indiqués dans la légende) avec des surfaces striées ; la durée est la même pour la montée et la descente (2 min).

Une manière simple d'apprécier le comportement du matériau avec le rhéomètre en première approche est d'imposer une rampe de contrainte ou de gradients de vitesse. Cette technique a été utilisée dans plusieurs des travaux cités au chapitre 1 [26, 47, 75] et ailleurs (par exemple par T. Divoux [116]). Une rampe de gradients de vitesse consiste à imposer une gamme de gradients de vitesse $\dot{\gamma}$ croissants et décroissants et enregistrer la contrainte correspondante τ ; la croissance peut être logarithmique, i.e., le rapport entre deux valeurs voisines de contraintes imposées est fixe. De plus, on peut choisir l'intervalle des gradients de vitesse et la durée totale de la rampe. La figure 3.1 illustre τ en fonction de $\dot{\gamma}$ quand on applique une rampe de gradients de vitesse pour différents gaps h dans une géométrie de disques parallèles (voir la section B.2 de l'annexe B pour la description de cette géométrie, notamment la conversion entre les grandeurs mesurées, i.e., entre couple M , vitesse

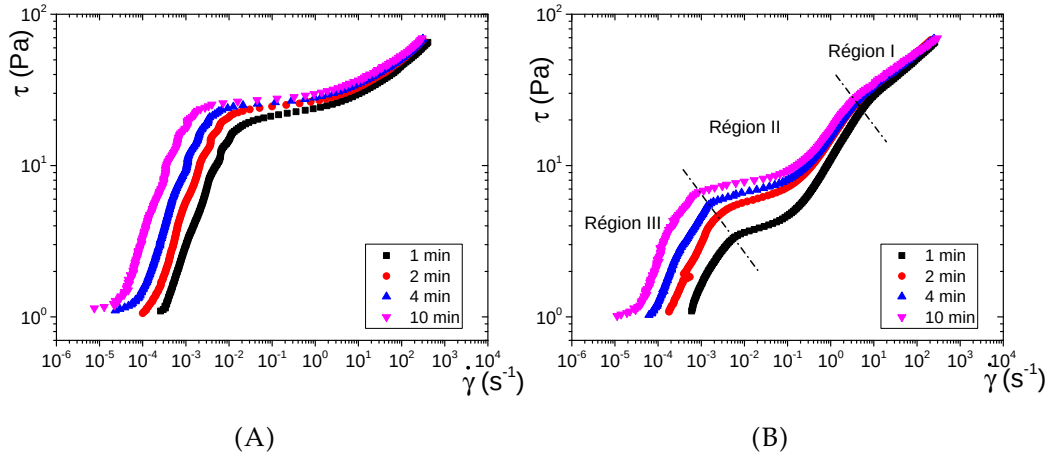


FIGURE 3.2 – Rampe de taux de cisaillement en montée de l’émulsion C aux différentes durées totales (indiqués dans la légende avec (A) des surfaces striées et (B) en surfaces lisses de silicium en haut et en bas; le gap est fixé à 1 mm.

angulaire ω , contrainte τ et gradient de vitesse $\dot{\gamma}$). Ces courbes nous donnent une idée sur la loi de comportement du matériau. Le plateau de contrainte situé à environ 20 Pa indique la contrainte seuil du matériau τ_c en dessous duquel l’émulsion se trouve dans son état solide. On a démarré le test avec des gradients de vitesse croissants : aux petits gradients de vitesse (entre $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) comme le matériau se trouve dans son état solide, aucun écoulement ne doit apparaître et la courbe d’écoulement observée ne correspond pas à un écoulement stationnaire mais à un régime transitoire qui provient de la déformation élastique du matériau dans son régime solide. Les gradients de vitesse apparents $\dot{\gamma}$ dans ce régime transitoire ne semblent pas dépendre du gap h . Une fois atteint la contrainte seuil τ_c on voit que les courbes d’écoulement présentent une variation brusque et augmentent plus doucement qu’en régime transitoire. On observe que les courbes de la rampe descendante se superposent avec celles en rampe de montée pour les grandes valeurs de $\dot{\gamma}$ ($> 1 \text{ s}^{-1}$); ensuite elles continuent à décroître le long du plateau associé à τ_c . Ici on ne voit pas d’impact du gap sur les courbes d’écoulement.

Si les courbes en régime transitoire résultent de la déformation élastique du matériau dans son régime solide, comme les gradients de vitesse sont calculés à partir de la déformation et de sa durée on doit observer un impact de la durée de la rampe sur les courbes dans ce régime. Pour cela on a fait varier la durée totale de la rampe. La figure 3.2A montre que la courbe en régime transitoire dépend effectivement de la durée : plus la durée est grande, plus la courbe se décale vers les petites valeurs de $\dot{\gamma}$, avec un décalage qui est proportionnel à la durée. De plus, le niveau de plateau semble dépendre de la durée : plus la durée totale est grande, plus le niveau de plateau est élevé. Pour une très longue durée de rampe (10 min) on semble s’approcher d’un niveau de plateau asymptotique. Ce résultat suggère que la courbe d’écoulement apparente dépend de la durée de la rampe. Les travaux de Divoux et al. [61] ont montré que quand on applique un gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ ou, d’une manière équivalente, une contrainte correspondante τ , le fluide à seuil passe de son état solide à un état liquide via un régime intermédiaire dans lequel le matériau connaît des bandes de cisaillement, i.e., l’écoulement n’est pas homogène dans le gap; la durée du régime intermédiaire est d’autant plus courte que $\dot{\gamma}$ est grand. Cette variation est problématique pour l’étude du matériau. En effet, la loi de comportement

est une propriété intrinsèque du matériau et ne doit pas dépendre de l'outil de mesure. Comme l'émulsion n'est à priori pas un matériau thixotrope, le fait d'avoir un plateau associé à τ qui dépend de la durée de rampe ne reflète pas la propriété mécanique du matériau. Le régime transitoire en-dessous du plateau ajoute également des difficultés à l'interprétation des résultats, surtout en présence des surfaces lisses. La figure 3.2B illustre les courbes suite aux rampes de gradients de vitesse avec des surfaces lisses de silicium pour différentes durées de rampe. On constate que quelle que soit la durée, la courbe connaît d'abord une croissance rapide (région III sur la figure 3.2B) qui ressemble à la croissance des courbes d'écoulement du régime transitoire dans le cas des surfaces striées. Ensuite la croissance ralentit dans la région II. On note que dans les régions III et II les courbes ne se superposent pas et la contrainte τ pour une valeur de $\dot{\gamma}$ donnée est d'autant plus grande que la durée de la rampe est grande. Enfin pour les valeurs de $\dot{\gamma}$ élevées les courbes se superposent. Si la portion de la courbe d'écoulement en-dessous du plateau avec des surfaces striées sur la figure 3.2A correspond à un régime transitoire, il sera difficile de distinguer le régime transitoire et permanent pour les courbes d'écoulement avec des surfaces lisses de silicium sur la figure 3.2B puisque nous avons maintenant un comportement complexe avec plusieurs régimes de variation, et il est difficile de dire si une portion de la courbe résulte d'un régime transitoire ou d'un comportement qui dépend de la durée de la rampe. En conclusion, il paraît nécessaire de mesurer l'écoulement des fluides à seuil en régime permanent pour obtenir des courbes d'écoulement dans le régime liquide.

3.2 Séquence de fluage appliquée à un échantillon d'émulsion

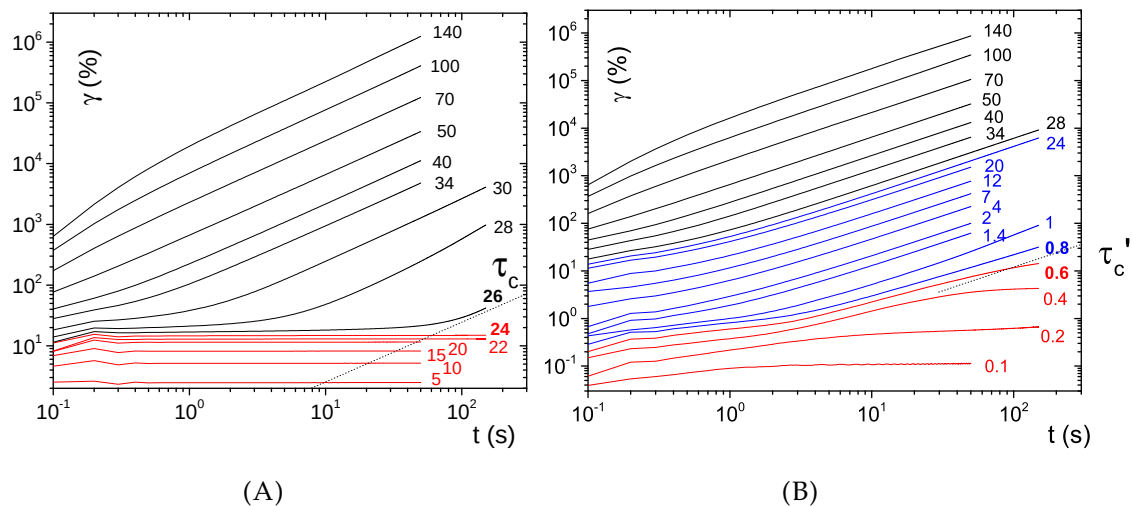


FIGURE 3.3 – Résultat du fluage en échelle log-log de l'émulsion E3 mesuré au rhéomètre en géométrie plan-plan avec comme surface supérieure une surface striée et un gap de 1 mm ; les niveaux de contraintes sont indiqués en Pa sur les figures. (A) Surface inférieure est striée. (B) Surface inférieure est un wafer de silicium lisse.

Pour connaître la loi de comportement de l'échantillon au rhéomètre en régime permanent et obtenir des données reproductibles, nous avons développé la séquence de fluage décrite à la section 2.2.1 du chapitre 2 et la section C.1.1 de l'annexe C. Cette

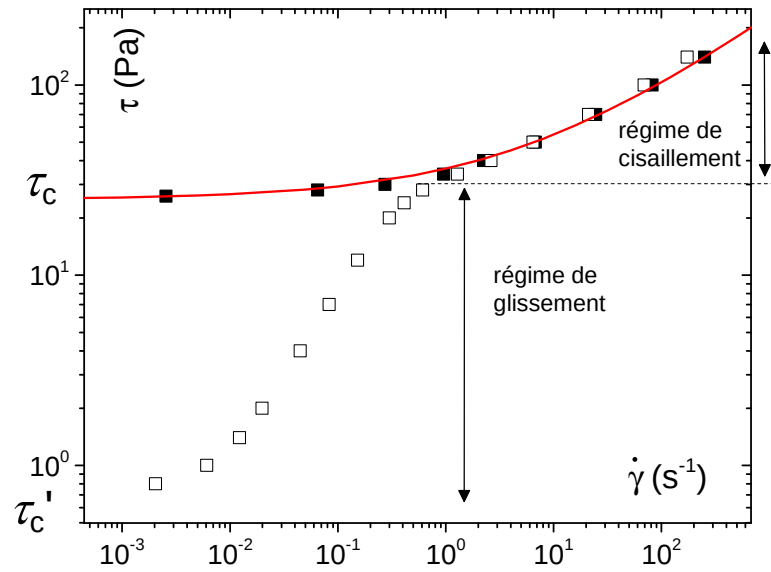


FIGURE 3.4 – Courbes d’écoulement déduites de la figure 3.3. Carrés pleins : sans glissement ; carrés vides : avec glissement ; ligne rouge : $\tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n$ avec $\tau = 25$, $k = 11.34$ et $n = 0.42$.

séquence consiste principalement à imposer différents niveaux de contraintes fixes pendant un temps suffisamment long pour atteindre soit un arrêt de la déformation soit un écoulement en régime permanent. On applique cette séquence à l’émulsion directe E3 (voir la table 2.2 du chapitre 2 pour le nom des émulsions) avec une géométrie plan-plan striée, pour laquelle aucun glissement n’est attendu. Les courbes de déformation en fonction du temps sont illustrées sur la figure 3.3A. On observe que pour de petites contraintes (en-dessous de 24 Pa), le matériau subit d’abord une déformation initiale due à l’élasticité du matériau ; ensuite la déformation atteint un plateau, ce qui indique qu’il n’y a plus de déformation. Ces niveaux de contraintes avec un régime plateau sont colorés en rouge, et correspondent au régime élastique ou régime solide du matériau. Quand on dépasse un niveau de contrainte critique, situé entre 24 Pa et 26 Pa, après la déformation initiale, la déformation continue à croître en fonction du temps avec une pente 1 en échelle log-log (pour le niveau à 26 Pa il y a un plateau entre la déformation initiale et la croissance). Cela se traduit par une croissance en puissance 1 en échelle linéaire, et indique un écoulement permanent. En effet, une puissance 1 indique que la fonction déformation vs. temps n’évolue ni vers une déformation accélérée (puissance > 1), ni vers un arrêt (puissance < 1) : le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ reste constant. On est maintenant en régime liquide du matériau : il s’écoule comme un liquide. Il est alors possible de calculer la pente de la croissance en régime linéaire pour connaître le gradient de vitesse associé à chaque niveau de contrainte. La valeur critique de la contrainte qui sépare le régime solide et le régime liquide est la **contrainte seuil** du matériau τ_c . Pour des niveaux de contraintes très élevés (supérieurs à 140 Pa), le matériau ne remplit plus la totalité de l’espace entre les deux plans et présente un creusement de plus en plus visible au bord de l’échantillon, jusqu’à être éjecté du système ; à ce moment-là les courbes de fluage ne sont plus pertinentes. Cette analyse concerne uniquement le comportement du bulk de l’échantillon, en supposant un écoulement homogène pour tout le volume.

Pour observer l'effet du glissement sur les résultats du fluage, on remplace la surface inférieure striée par un wafer de silicium lisse, et on réapplique le fluage. Comme la surface supérieure reste rugueuse le glissement est attendu uniquement sur la surface inférieure (la preuve que la surface rugueuse supprime le glissement est discutée à la section 2.2.1 du chapitre 2). Cette fois-ci, la valeur critique de la contrainte à partir de laquelle l'écoulement apparent devient permanent se situe dans l'intervalle entre 0.6 Pa et 0.8 Pa. Ce niveau s'appelle le **seuil de glissement** τ'_c . D'une manière similaire, on calcule les gradients de vitesse apparents associés aux écoulements permanents, et on trace la contrainte en fonction du gradient de vitesse avec et sans glissement. On obtient alors les courbes d'écoulement avec et sans glissement illustrées sur la figure 3.4

On peut maintenant analyser les courbes d'écoulement. Sans glissement on observe que le premier point correspond à une contrainte de 26 Pa, qui est juste au-dessus de la contrainte seuil τ_c et en-dessous duquel aucune contrainte ne produit un gradient de vitesse en régime permanent. Idéalement il est possible de mettre plus de niveaux entre 24 Pa et 26 Pa pour déterminer τ_c avec plus de précision, mais les imperfections de l'installation de l'échantillon telles que la forme exacte de l'échantillon ou l'inhomogénéité de l'écoulement font que la résolution de la détermination de τ_c ne peut être infiniment petite. Pour les petites valeurs de contraintes on observe une légère augmentation de τ en fonction de $\dot{\gamma}$; cette augmentation devient plus importante pour les grandes valeurs de τ (au-delà de 40 Pa).

En présence du glissement, on observe que la contrainte démarre avec un premier point qui correspond à $\tau = 0.8$ Pa. Après les deux premiers points, on voit une croissance presque linéaire de la contrainte en fonction du gradient de vitesse jusqu'à rejoindre la courbe d'écoulement sans glissement. La superposition des deux courbes au-delà de τ_c suggère que le glissement devient négligeable vis-à-vis de l'écoulement du bulk. On appelle la portion de la courbe d'écoulement en-dessous de τ_c le **régime de glissement** et celle au-dessus le **régime de cisaillement**.

Comme le bulk ne s'écoule pas pour des niveaux de contraintes en-dessous de τ_c , on déduit que l'écoulement permanent observé entre τ'_c et τ_c est dû au glissement entre le matériau et la surface lisse. Pour visualiser le glissement, nous avons placé une marque verticale à la périphérie de l'échantillon. Pour une contrainte imposée comprise entre τ'_c et τ_c , on voit que cette marque verticale garde sa forme et se déplace avec le reste du matériau comme un bloc rigide. Ce déplacement en bloc est similaire à l'observation sur un plan incliné (voir la figure 3 de l'introduction), où un bloc d'émulsion se déplace sous l'effet de la gravité sans déformation du bulk. On a aussi regardé les courbes d'écoulement en présence du glissement avec deux gaps différents, dont les résultats sont illustrés sur la figure 3.5. Dans le régime de glissement, on voit qu'avec un gap de 1 mm le gradient de vitesse apparent est plus élevé qu'un gap de 2 mm; cette différence se traduit par un écart presque constant entre les deux courbes en échelle log-log, i.e., pour la même contrainte le rapport de $\dot{\gamma}$ pour les deux gaps est presque constant, et vaut à peu près à 2, qui est l'inverse du rapport des deux gaps. Cet écart se réduit à zéro quand on multiplie le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ par le gap (voir l'insert de la figure 3.5). Comme nous savons que le rhéomètre calcule $\dot{\gamma}$ en divisant la vitesse de rotation par le gap (voir la section B.2 de l'annexe B), ce résultat suggère que la vitesse liée au glissement ne dépend pas du gap. On définit la vitesse de glissement V_s qui est la vitesse relative entre le bulk et la surface. En régime de glissement, comme le déplacement mesuré par le rhéomètre est entièrement dû au glissement, i.e., on a un écoulement bouchon, la vitesse

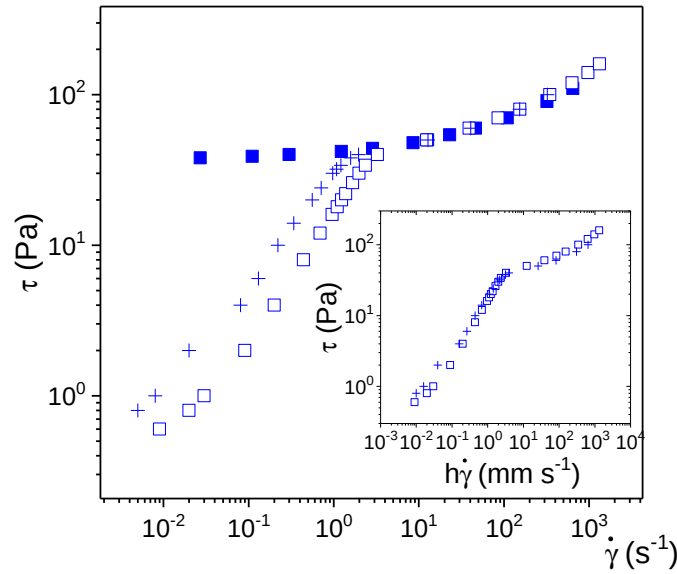


FIGURE 3.5 – Courbes d'écoulement de l'émulsion directe (concentration est comprise entre celles de A4 et A5) sans glissement (carrés pleins) et en présence du glissement avec un gap de 1 mm (carrés vides) et un gap de 2 mm (carrés vides avec croix); insert : courbes d'écoulement en multipliant les coordonnées en abscisse de la figure principale par le gap.

de glissement se calcule de la manière suivante :

$$V_s = h\dot{\gamma} \quad (3.1)$$

Cette équation nous permet de calculer la vitesse de glissement pour une large gamme de matériaux et de surfaces tant que l'on reste dans le régime de glissement. Noter que l'équation 3.1 ne permet pas de calculer la vitesse de glissement quand le fluide est partiellement cisailé : dans cette situation une méthode d'imagerie directe est nécessaire pour connaître la vitesse de glissement.

3.3 Effet de la viscosité du fluide interstitiel

Comme mentionné au début de la section 1.2 du chapitre 1, le glissement résulte probablement du cisaillement d'une couche de liquide entre le matériau et la surface. Bien que les forces qui maintiennent cette couche soient inconnues à ce stade, compte tenu de la structure de l'émulsion on peut naturellement penser que cette couche est constituée du liquide interstitiel de l'émulsion. Pour vérifier cette hypothèse nous avons formulé deux émulsions directes (émulsions D et A6) avec comme seule différence la viscosité du fluide intersitiel avec un rapport de viscosité qui vaut environ 14. Leurs courbes d'écoulement sont illustrées sur la figure 3.6. On observe que sans glissement l'émulsion A6 a un seuil inférieur à celui de l'émulsion D. Cet effet est probablement dû à la viscosité du fluide interstitiel. Comme pour l'émulsion E3 de la figure 3.4 et l'émulsion de la figure 3.5, les courbes en présence de glissement connaissent d'abord une croissance rapide et linéaire en régime de glissement, puis finissent par se superposer avec les courbes d'écoulement sans glissement. Quand on compare le régime de glissement des deux émulsions, on observe que le rapport

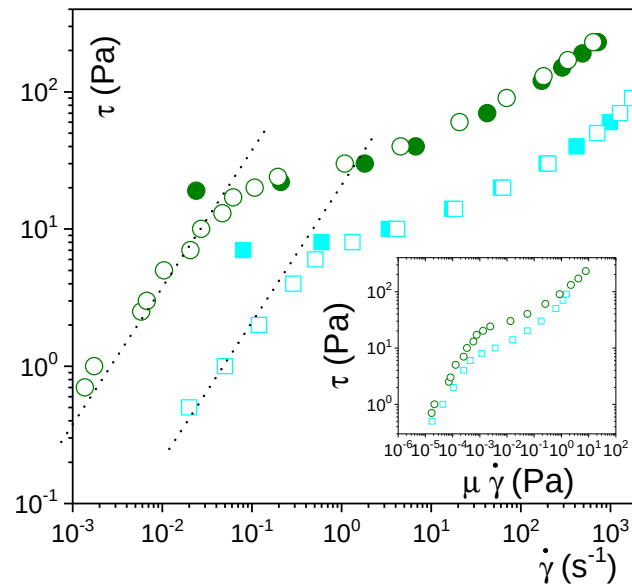


FIGURE 3.6 – Courbes d'écoulement des émulsions directes A6 (cyan) et D (Olive) (voir la table 2.2 de la section 2.1.1 du chapitre 2) sans glissement (symboles pleins) et en présence de glissement (symboles vides); deux lignes droites pointillées de pente 1 en échelle log-log et séparées d'un rapport environ 14 en échelle linéaire sont tracées; insert : courbes d'écoulement en multipliant les coordonnées en abscisse de la figure principale par la viscosité du fluide interstitiel (8.9×10^{-4} Pa s pour l'émulsion A6 et 1.25×10^{-2} Pa s pour l'émulsion D).

des deux gradients de vitesse pour la même contrainte vaut l'inverse de leur viscosité, et ceci pour tout l'intervalle de contrainte dans le régime de glissement (voir l'insert de la figure 3.6). Autrement dit lorsque le glissement est lui seul responsable du mouvement, la vitesse de glissement est bien proportionnelle à l'inverse de la viscosité du fluide interstitiel. Ce comportement confirme que la couche de glissement est une couche liquide dont la matrice est constituée du fluide interstitiel, mais les éléments de la suspension peut éventuellement exister dans cette couche; le glissement de l'émulsion sur des surfaces lisses est dû au cisaillement d'une fine couche de liquide près de la paroi dont la viscosité dépend de celle du fluide interstitiel. Cependant les résultats de la figure 3.6 ne permettent pas de conclure sur la structure de la couche de liquide; cette dernière peut être une couche de liquide uniforme, d'épaisseur variable, voire une structure poreuse compte tenu du réseau coincé formé par le bulk. Malgré l'incertitude sur la structure exacte de la couche de glissement, on peut estimer une épaisseur de couche de glissement équivalente si on avait une couche de liquide uniforme. Pour cela on a besoin de connaître la contrainte de cisaillement associée à la vitesse de glissement.

En redimensionnant le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ par la viscosité du fluide interstitiel μ , on note que les courbes d'écoulement ne se superposent pas sur un intervalle au-dessus de la contrainte seuil (entre environ 10×10^{-3} Pa et 10×10^{-1} Pa sur l'insert de la figure 3.6). En comparant la différence sur la composition des deux émulsions (émulsions A6 et D de la table 2.2 de la section 2.1.1 du chapitre 2), on observe que la seule différence se situe à la viscosité du fluide interstitiel, i.e., si la fraction volumique et la taille des gouttes de la phase dispersée restent les mêmes, les deux émulsions devraient avoir le même comportement du bulk. Nous n'avons néanmoins pas

évalué quantitativement la granulométrie des deux émulsions, mais on peut supposer que la taille des gouttelettes produites par la tête de travail du mélangeur Silver-son est influencée par la viscosité du mélange, ce qui fait que les émulsions A6 et D n'ont pas tout à fait la même distribution sur la taille des gouttelettes.

3.4 Effet de bord

La valeur du seuil de glissement τ'_c est déterminée précisément par la séquence de fluage. En-dessous de cette valeur critique l'écoulement permanent n'est jamais atteint et au-dessus de laquelle les écoulements sont permanents. Les méthodes de mesure de τ'_c ne sont pas bien précisées dans la littérature. Concernant l'origine physique de τ'_c , des interactions entre le matériau et la surface telles que celles de Van der Waals [27, 78] ou de friction de Coulomb [26] sont proposées. Dans cette section on présente notre exploration sur la compréhension de τ'_c .

3.4.1 Émulsions directes

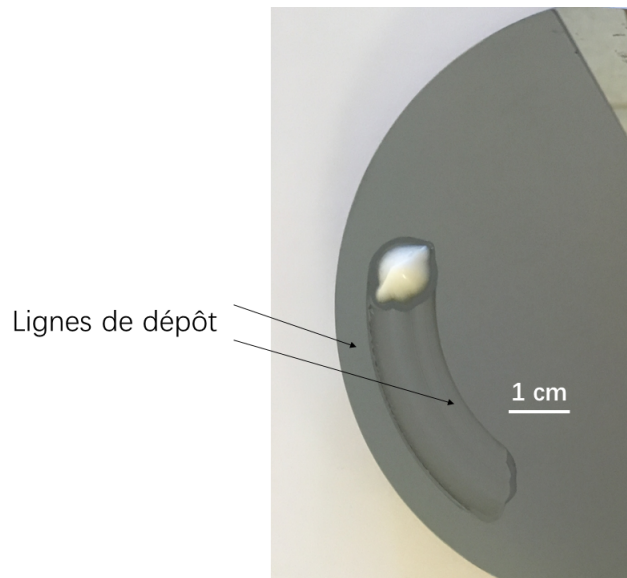


FIGURE 3.7 – Image d'une goutte de l'émulsion A4 entraînée par le rhéomètre sur un wafer de silicium lisse.

En observant la figure 3A de l'introduction, on remarque que deux lignes de dépôt sont laissées derrière l'émulsion directe. Cela suggère que l'émulsion est cisailée sur une petite région à la périphérie de l'échantillon. Ces lignes de dépôt sont aussi visibles quand on déplace une goutte d'émulsion avec le rhéomètre. Cette expérience est décrite par la figure 2.11 et le texte explicatif à la section 2.2.1 du chapitre 2. La figure 3.7 illustre l'état de la surface après une expérience typique : deux lignes de dépôts à la périphérie de la goutte sont clairement visibles. Ces résultats suggèrent que même si l'émulsion présente un glissement sur une surface lisse, une petite région près de la ligne de contact sous la goutte adhère à la surface et être cisailée pendant le glissement. Cette adhérence peut avoir un impact sur la courbe d'écoulement.

Inspiré par les lignes de dépôts observées pour une goutte d'émulsion en glissement, on a pensé qu'un cisaillement au bord du matériau pourrait expliquer l'origine de τ'_c . En géométrie disques parallèles, si ce cisaillement dû à l'adhérence agit sur une région de largeur fixe autour de l'échantillon, sa contribution au couple total mesuré par le rhéomètre variera selon le diamètre de l'échantillon. Pour cela on a réalisé une série de fluages avec différents diamètres de la surface supérieure entre 2 cm et 9 cm (les surfaces supérieures sont collées au papier de verre comme illustrée la figure 2.10A à la section 2.2.1 du chapitre 2) tout en gardant la même surface du wafer de silicium lisse en bas ; cela permet de faire varier le diamètre de l'échantillon en présence du glissement. Les courbes d'écoulement déduites des fluages sont présentées sur la figure 3.8A. Pour chaque diamètre nous avons répété les mesures pour vérifier la reproductibilité et mettre en évidence d'éventuelles incertitudes. On observe qu'au dessus de τ_c , les niveaux de contraintes augmentent avec le diamètre de l'échantillon pour le même gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. Cela est probablement dû à la différence entre la région cisailée supposée par notre calcul de conversion couple - contrainte (décrit à la section B.2 de l'annexe B) et la région effectivement cisailée. En effet, le bord de l'échantillon n'est pas tout à fait de forme circulaire comme illustrée la figure 2.9A à la section 2.2.1 du chapitre 2 et peut présenter des irrégularités, qui impactent sérieusement la contrainte calculée. Supposons que le diamètre de l'échantillon en cisaillement est $R + \varepsilon$ au lieu de R , la contrainte apparente $\tau_{app} = 3M/2\pi R^3$ serait plus large que la contrainte effective $\tau_{eff} = 3M/2\pi (R + \varepsilon)^3$ par un facteur d'environ $1 + 3\varepsilon/R$. Supposons que le défaut à la périphérie reste le même quel que soit le diamètre, i.e., ε est constant, la contrainte apparente dans le régime de cisaillement diminue quand le diamètre augmente. Le calcul montre que pour $\varepsilon \approx 2$ mm la contrainte apparente augmente de 42% quand le diamètre passe de 2 cm à 9 cm, ce qui explique la tendance observée sur la figure 3.8A. ε dépend probablement du gap qui reste constant quel que soit le diamètre. Maintenant on fait l'hypothèse que cet effet de bord reste constant pour tout l'intervalle de contrainte où se situent les courbes d'écoulement, et on peut corriger cet effet en divisant les contraintes par le facteur $1 + 3\varepsilon/R$. En pratique, on choisit les courbes d'écoulement avec le diamètre de 9 cm comme référence, et on redimensionne les contraintes des courbes d'écoulement avec d'autres diamètres par un facteur de telle façon à ce que les régimes de cisaillement des différents diamètres se superposent. En faisant cela on obtient ε qui varie autour de 2 mm avec une variation en-dessous de 20%.

La figure 3.8B montre les courbes d'écoulement après avoir multiplié les contraintes des courbes d'écoulement de la figure 3.8A par un facteur pour qu'elles se superposent à la transition du régime de glissement vers le régime de cisaillement. Les courbes au-delà de τ_c tombent alors sur une courbe maîtresse, qui se superpose également avec la courbe d'écoulement sans glissement. Dans le régime de cisaillement néanmoins, il y a toujours une différence qui suggère un effet de bord supplémentaire. Comme cet effet de bord induit un écoulement du bulk à la périphérie de l'échantillon, la contrainte associée est de l'ordre de la contrainte seuil du matériau τ_c . On fait l'hypothèse que cette contrainte agit sur une région en anneau de largeur e autour de l'échantillon avec e qui ne varie pas avec le diamètre de l'échantillon (voir figure 3.9A). Sa contribution au couple total mesuré est $2\pi R^2 e \tau_c$. Dans ce cas le couple total s'écrit :

$$M = 2\pi R^3 \tau_s / 3 + 2\pi R^2 e \tau_c \quad (3.2)$$

où τ_s est la contrainte associée uniquement au glissement. La contrainte apparente déduite du couple total mesuré s'écrit alors :

$$\tau_{app} = \tau_s + 3e\tau_c/R \quad (3.3)$$

L'équation 3.3 prédit une décroissance de τ_{app} quand le rayon augmente. Même si cette description reste approximative et ne tient pas compte de différents aspect tels que la vraie forme de l'échantillon près de la périphérie et sa variation possible avec la vitesse de cisaillement, la décroissance de τ_{app} proche de τ'_c avec R est confirmée par l'insert en haut sur la figure 3.8B. À partir de l'équation 3.3 on peut penser à augmenter indéfiniment R et diminuer τ en-deça de τ'_c pour confirmer s'il existe vraiment un seuil de glissement lié aux interactions entre le matériau et la paroi qui agissent sur toute la surface de contact, mais la précision de nos mesures ne permettent pas d'établir une relation quantitative entre la contrainte et le diamètre pour de trop petites contraintes. Néanmoins le rapport e/R permet d'établir un lien entre la largeur des lignes de dépôt et τ'_c . En effet, comme l'origine de τ_s vient de l'écoulement du liquide dans la couche de glissement en régime de glissement, τ_s tend à priori vers zéro aux faibles vitesses ; à l'approche du seuil de glissement, τ_{app} vaut donc à peu près $3e\tau_c/R$. Pour un échantillon dont le rayon est de 6 cm (figure 3.8B), τ'_c (ou τ_{app} à l'approche du seuil de glissement) est de l'ordre de 1 Pa, ce qui veut dire que, d'après notre analyse, e doit être de l'ordre de 250 μm . Une telle grandeur est en accord avec l'observation des lignes de dépôt sur la figure 3.7.

À partir des contraintes seuil de glissement τ'_c déterminées précisément grâce aux fluages, nous avons retiré cette valeur à l'ensemble des courbes d'écoulement pour obtenir celles présentées sur la figure 3.8C. On voit que cette fois-ci les courbes d'écoulement dans le régime de glissement tombent sur une courbe maîtresse, indiquant que la courbe d'écoulement ne dépend plus du diamètre et est uniquement associée au glissement à la paroi. On observe que la courbe maîtresse dans le régime de glissement suit une croissance de pente 1 en échelle log-log.

Concernant l'origine physique de τ'_c dans le cas de l'émulsion directe, on peut penser qu'à l'approche de la ligne de contact, certaines gouttelettes de l'émulsion sont attachées à la surface à cause de l'évaporation du fluide interstitiel (figure 3.9A)¹ ; cela crée une contrainte supplémentaire qui explique le seuil de glissement. Cette contrainte supplémentaire est de l'ordre de la contrainte seuil du matériau τ_c puisqu'on doit cisailier le matériau à la périphérie pour mettre en mouvement l'échantillon. On pourrait penser que la tension de surface à la périphérie de l'échantillon peut contribuer au couple total mesuré par le rhéomètre, mais le volume d'échantillon est trop grand pour que la tension de surface puisse être prise en compte. Une discussion sur la compétition entre la contrainte liée à la tension de surface et celle liée à la contrainte seuil est détaillée à la section 6.9 du chapitre 6. Même si nous avons pris le soin de garder l'échantillon dans une cellule à la pression de vapeur saturante pendant l'expérience, quand on charge l'échantillon au rhéomètre l'émulsion reste nécessairement pendant un temps non négligeable exposé à l'air, ce qui crée toujours un effet de bord. Il est aussi possible de couvrir la périphérie de l'échantillon avec une couche d'huile pour empêcher l'évaporation du fluide interstitiel de l'émulsion directe, mais à cause de l'évaporation pendant le chargement de l'échantillon on mesure toujours un τ'_c non nul. Pour confirmer l'effet de l'évaporation au seuil de glissement, nous avons conçu l'expérience suivante : après avoir chargé

1. Un effet analogue à Coffee Ring Effect [117] : quand une goutte de suspension de particules (e.g., le café) s'évapore sur la surface d'un solide, les particules sont déposées à la périphérie de la goutte pour former un motif qui ressemble à un anneau.

l'échantillon dans la géométrie, on impose un temps de repos, ensuite on mesure τ'_c ; puis on décharge l'échantillon, et on répète l'expérience avec un temps de repos différent. On ne couvre plus l'échantillon dans la cellule à pression de vapeur saturante. Pour mesurer τ'_c , on impose un petit gradient de vitesse à l'échantillon en présence de glissement : $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$, et on enregistre la contrainte au cours de la déformation : cette contrainte indique le seuil de glissement τ'_c . La raison est la suivante : les courbes d'écoulement en présence du glissement, e.g., celle sur la figure 3.4, démarrent tous avec un gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma}$ compris entre $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et la contrainte associée est proche de τ'_c . Inversement, si on impose un gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ compris entre $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, on doit obtenir directement une contrainte proche de τ'_c . Les résultats sont affichés sur la figure 3.9B. On constate que quel que soit le temps de repos, la contrainte augmente d'abord en fonction de la déformation, puis atteint un plateau (sauf pour 50 s b, qui voit toujours une croissance de contrainte après la croissance initiale). Entre la croissance initiale et le plateau on observe des oscillations. Cette oscillation est probablement dû au fait que le rhéomètre, contrôlé en contrainte, cherche la valeur optimale de la contrainte pour atteindre le gradient de vitesse imposé (0.01 s^{-1}) via une boucle de rétroaction. Quand on regarde les niveaux de plateau, on remarque que généralement le niveau du plateau est d'autant plus élevé que le temps de repos est long. Il y a cependant une exception : la courbe de 100 s b, dont le niveau du plateau est supérieur à celui des 200 s a et b. Une deuxième observation est que même si τ augmente avec la déformation pour un temps de repos donné, l'augmentation de la contrainte le long d'un plateau est plus petite que celle pendant le repos. Prenons l'exemple de la courbe 100 s a : au début du plateau la valeur de la contrainte est comprise entre 0.8 Pa et 1.2 Pa; au bout de 160 s elle atteint presque 1.2 Pa; mais la courbe de 200 s b atteint tout de suite au début du plateau une valeur de contrainte supérieure à 1.2 Pa. Cela suggère que le seuil de glissement τ'_c évolue essentiellement pendant le repos de l'échantillon; tant que l'échantillon est en mouvement (glissement ou cisaillement), l'évolution de τ'_c devient limitée. Néanmoins, on n'a pas d'arguments pour expliquer pourquoi pour certaines expériences (e.g., 50 s b et 100 s a sur la figure 3.9B) on a une croissance linéaire de la contrainte en fonction du temps alors que pour d'autres la contrainte reste fixe au cours du temps. Grâce à cette expérience, on peut retirer τ'_c d'une manière uniforme sur toute la courbe d'écoulement. En effet, pendant le fluage en présence de glissement et quand on impose une contrainte supérieure à la valeur critique τ'_c , l'échantillon se met alors à glisser, ce qui induit un écoulement; grâce à l'écoulement, la contrainte liée à l'effet de bord n'évolue plus, et on peut retirer τ'_c sur toute la courbe d'écoulement pour obtenir l'insert en bas de la figure 3.8B. De plus, comme nos échantillons sont préservés dans un environnement à la pression de vapeur saturante pendant le fluage, le séchage qui induit l'effet de bord est considérablement limité.

En conclusion, suite à la soustraction de τ'_c associé à l'effet de bord, on obtient la contrainte de cisaillement associée au glissement le long de la surface du solide. Cette contrainte est appelée excès de contrainte notée τ_s . Elle est définie comme $\tau_s = \tau - \tau'_c$. La relation entre la vitesse de glissement V_s en fonction de l'excès de contrainte τ_s peut être considérée comme la loi de glissement. À partir des données de fluage sur l'émulsion E3 illustrées sur les figures 3.3 et 3.4, on peut obtenir la loi de glissement montrée sur la figure 3.10. On note que cette loi suit une dépendance linéaire en échelle log-log. Dans la suite de ce manuscrit nous allons étendre cette procédure aux autres matériaux.

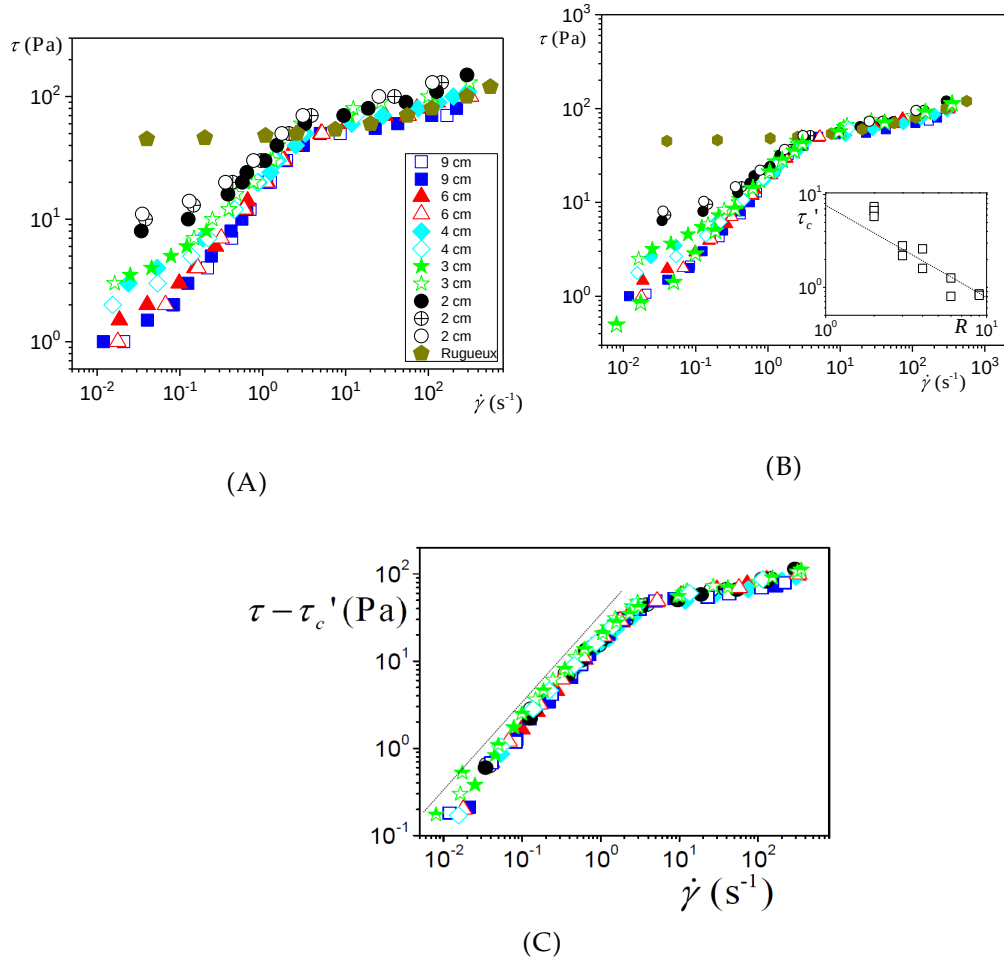


FIGURE 3.8 – (A) Courbes d'écoulement en présence du glissement sur le wafer de silicium de l'émulsion A4 pour différents diamètres de l'échantillon; le chiffre entre parenthèse est la valeur de ε en cm utilisée pour redimensionner les courbes (voir texte); elle vaut 0 si aucune valeur n'est indiquée; les symboles en diamants indiquent la courbe d'écoulement avec deux surfaces rugueuses (elle n'a pas été redimensionnée). (B) Courbes d'écoulement après la correction en contrainte. Insert : τ'_c en Pa en fonction du rayon en cm. (C) Courbes d'écoulement en présence de glissement après avoir enlevé le seuil de glissement τ'_c à la contrainte totale; la ligne droite pointillée de pente 1 en échelle log-log est tracée pour guider le regard.

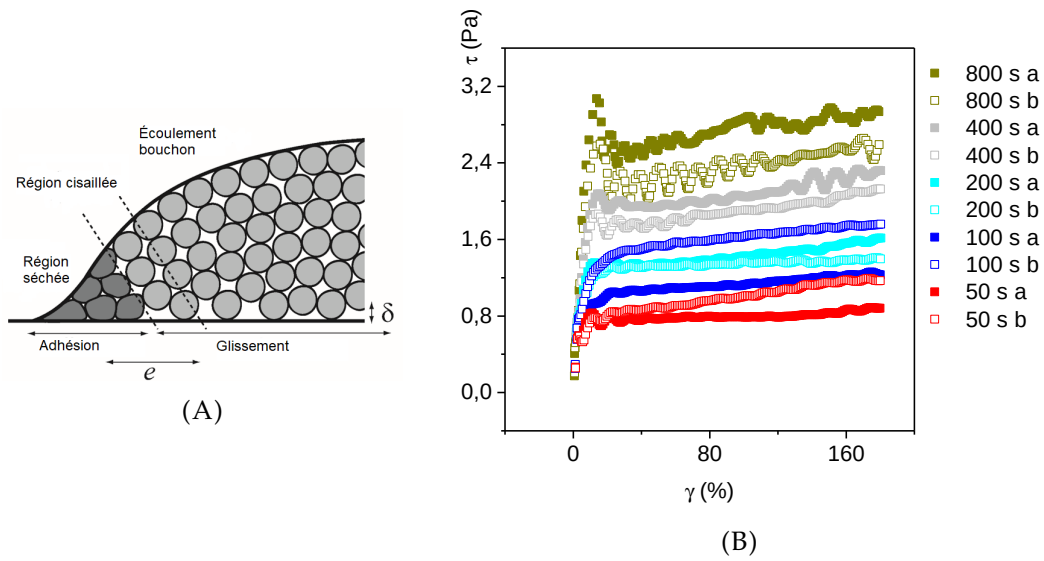


FIGURE 3.9 – (A) Schéma de l'échantillon d'émulsion à l'approche de la ligne de contact; les gouttelettes d'émulsions sont représentées par des disques gris; celles qui restent attachées à la surface sont en gris foncé. (B) Contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour le gradient de vitesse imposé $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ pour un échantillon d'émulsion A4; la légende indique le temps de repos avant d'imposer $\dot{\gamma}$; chaque expérience est répétée pour vérifier la reproductibilité des résultats.

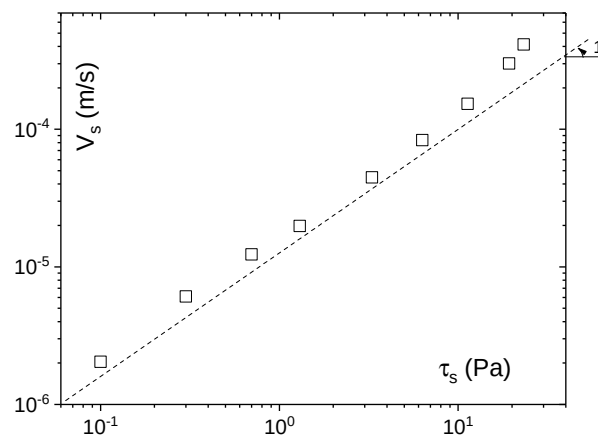


FIGURE 3.10 – Vitesse de glissement V_s en fonction de l'excès de contrainte τ_s pour l'émulsion E3; la ligne pointillée de pente 1 en échelle log-log est tracée pour guider le regard.

3.4.2 Émulsions inverses

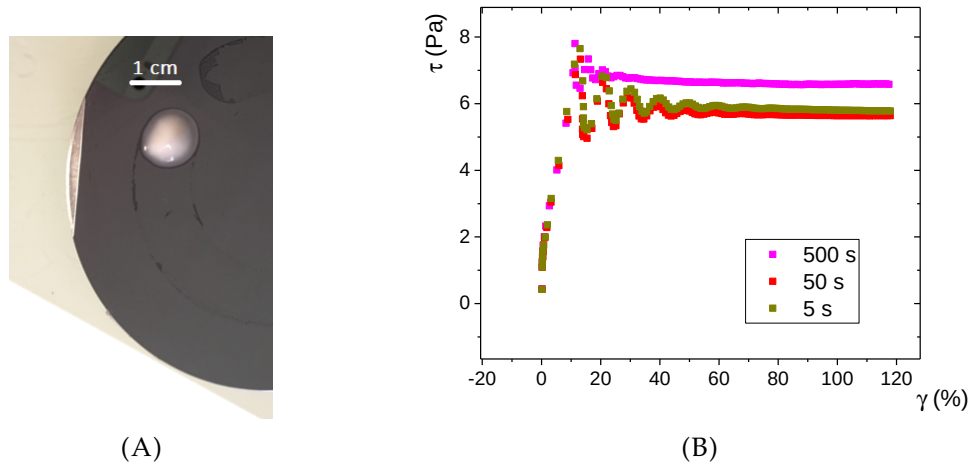


FIGURE 3.11 – Effet de bord pour l’émulsion inverse (l’émulsion F2 de la table 2.3 à la section 2.1.1 du chapitre 2). (A) Image d’une goutte de l’émulsion inverse entraînée par le rhéomètre sur un wafer de silicium lisse. (B) Contrainte de cisaillement en fonction de la déformation pour le gradient de vitesse imposé $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$; la légende indique le temps de repos avant d’imposer $\dot{\gamma}$.

Si l’origine du seuil de glissement τ'_c est attribuée à un effet de bord dû à l’évaporation près de la ligne de contact dans le cas des émulsions directes, il paraît douteux de parvenir à la même conclusion pour les émulsions inverses. En effet, les émulsions sont composées de gouttelettes d’eau entourées de l’huile, et la couche d’huile s’évapore très lentement. L’expérience avec une goutte d’émulsion inverse entraînée par le rhéomètre sur la figure 3.11A montre qu’effectivement les lignes de dépôts latéraux sont plus minces qu’avec une émulsion directe; les régions sombres sur la photo proches aux bords de la trajectoire sont de l’huile, dont l’épaisseur est du même ordre de grandeur que l’huile qui est restée derrière la goutte. En plus, contrairement à l’émulsion directe, la figure 3.11B montre que l’impact du temps de repos n’est pas significatif sur la valeur de τ'_c pour l’émulsion inverse. Ces résultats suggèrent que l’origine du seuil de glissement τ'_c pour une émulsion inverse n’est pas un effet de bord.

Pour confirmer l’indépendance du seuil de glissement vis-à-vis de l’effet de bord, on a fait des mesures des courbes d’écoulement de l’émulsion inverse en présence du glissement sur le wafer de silicium pour différents diamètres de l’échantillon. La figure 3.12A montre d’abord que pour un diamètre donné (e.g., 9 cm), la valeur de τ'_c est plus élevée que celle des émulsions directes, avec une grande fluctuation d’un test à un autre. Ces fluctuations seraient dues à la procédure de nettoyage de la surface avant de charger le matériau, mais de tels paramètres sont difficiles à contrôler². Ensuite, il est difficile d’obtenir une tendance particulière de la variation de τ'_c en fonction du diamètre de l’échantillon : la fluctuation des courbes d’écoulement pour un seul diamètre dans le régime de glissement est du même ordre de grandeur que la différence des courbes pour différents diamètres. Ce résultat suggère que le seuil de glissement pour l’émulsion inverse ne résulte pas d’un effet de bord; il est

2. Il est possible qu’en nettoyant les wafer de silicium avec un chiffon sec en microfibre, la charge électrostatique des surfaces change; cela peut avoir un impact sur le seuil de glissement, mais nous n’avons pas exploré ce sujet.

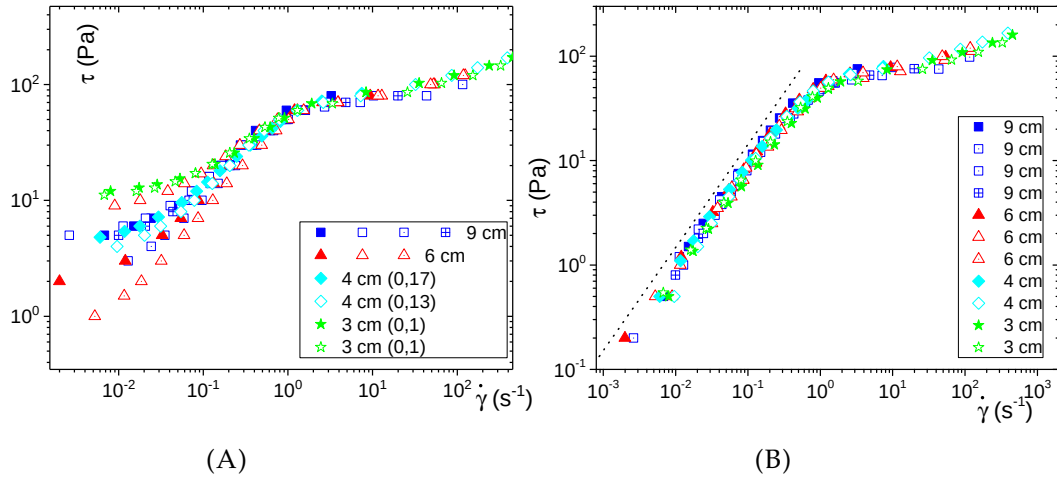


FIGURE 3.12 – (A) Courbes d'écoulement en présence du glissement sur le wafer de silicium de l'émulsion F2 pour différents diamètres de l'échantillon après la correction en contrainte; le chiffre entre parenthèse est la valeur de ε en cm utilisée pour redimensionner les courbes (voir texte); elle vaut 0 si aucune valeur n'est indiquée. (B) Courbes d'écoulement en présence du glissement après avoir enlevé le seuil de glissement τ_c' à la contrainte totale.

probablement dû aux interactions entre les éléments de la suspension et la surface du solide sur toute l'aire de contact, qui peuvent être plus ou moins importantes vis-à-vis de l'effet de bord suivant la combinaison de fluide/surface (e.g., pour une émulsion directe sur un wafer de silicium, l'effet de surface est négligeable devant l'effet de bord). Le niveau de τ_c' serait sensible à la procédure de nettoyage de la surface. Pour obtenir les contraintes supplémentaires associées au cisaillement du fluide dans la couche de glissement, on peut retirer τ_c' de la contrainte totale, et représenter $\tau - \tau_c'$ en fonction de $\dot{\gamma}$. La figure 3.12B montre que, de façon similaire à l'émulsion directe, les courbes d'écoulement tombent à nouveau sur une courbe maîtresse, avec une croissance linéaire dans le régime de glissement. Ce résultat suggère que pour l'émulsion inverse, la loi de glissement serait la somme d'un terme de friction qui est sensible à diverses conditions, et d'un terme associé au glissement.

3.4.3 Conclusion sur l'effet de bord

Les observations pour les deux types d'émulsions montrent deux différentes origines du seuil de glissement :

Effet de bord Les matériaux sont attachés près de la ligne de contact ce qui induit un frottement supplémentaire à la périphérie; cet effet crée une contrainte apparente aux faibles gradients de vitesse. Les observations qui nous conduisent à cette conclusion sont : (i) les lignes de dépôt latérales quand on entraîne une goutte d'émulsion sur une surface lisse, (ii) l'augmentation de τ_c' avec le temps de repos, et (iii) l'augmentation de τ_c' avec la diminution du diamètre de l'échantillon. Quantitativement, l'ordre de grandeur de l'effet de bord peut être évalué de la manière suivante : la région cisailée proche de la ligne de contact a une largeur d'environ 250 μm (pour un repos en moins de 50 s), ce qui introduit un rapport τ_c'/τ qui vaut $3e/R \approx 0.6/R$ (avec R en mm).

Effet de surface les éléments de la suspension adhèrent à la surface du solide, et une contrainte seuil est nécessaire pour casser ces liens et mettre en glissement le matériau. Les preuves de cette hypothèse sont : (i) pas de larges lignes de dépôt laissées derrière la goutte entraînée par le rhéomètre, (ii) pas d'effet du temps de repos sur la valeur de τ'_c (au moins à notre échelle de temps de repos), et (iii) pas d'effet du diamètre de l'échantillon sur τ'_c . Pour les émulsions inverses il semble que τ'_c fluctue beaucoup.

En pratique il est difficile de déterminer si on est dans un cas ou dans un autre sans faire de tests complets (imposer $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ avec différents temps d'évaporation, courbes d'écoulement avec plusieurs diamètres de l'échantillon). La conclusion peut être immédiate si on observe un rapport τ'_c/τ qui dépasse largement $0.6/R$, dans ce cas un effet de bord serait incapable d'introduire un seuil de glissement de telle amplitude, car l'évaporation n'est significative que sur une faible épaisseur à la périphérie; elle est ralentie sur une plus grande épaisseur à cause de la diffusion du fluide interstitiel à travers l'émulsion. Quand ce n'est pas le cas, e.g., les deux rapports sont du même ordre de grandeur, une analyse complète incluant les tests décrits dans cette section est nécessaire pour déterminer l'origine de τ'_c . Enfin il est possible que les deux effets contribuent à la fois au seuil de glissement, dans ce cas la détermination de l'origine physique de τ'_c devient complexe.

3.5 Glissement avec d'autres matériaux

3.5.1 Suspensions d'argile

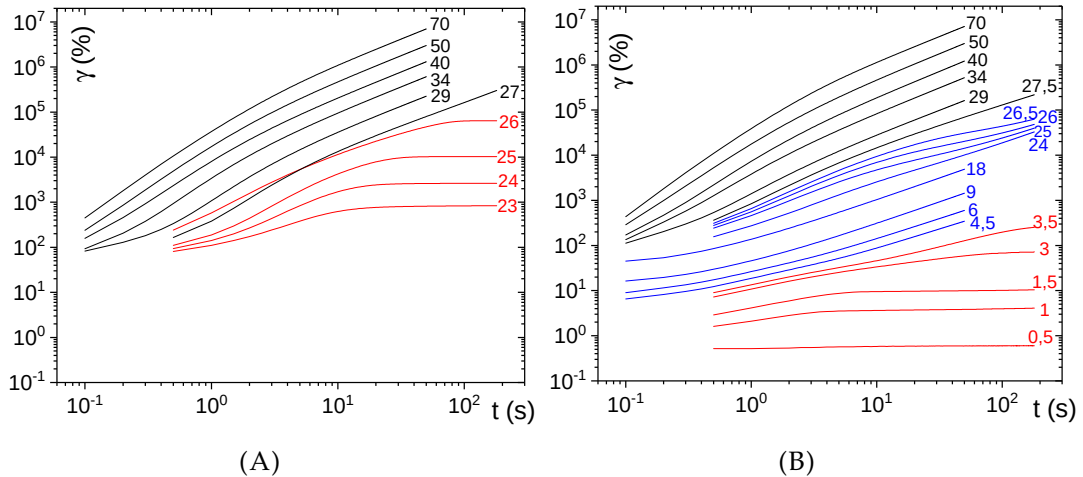


FIGURE 3.13 – Résultat du fluage en échelle log-log pour la suspension d'argile à 9.4wt% mesurée au rhéomètre en géométrie plan-plan avec une surface supérieure striée; les niveaux de contraintes sont indiqués en Pa sur les figures. (A) Surface inférieure est striée. (B) Surface inférieure est un wafer de silicium lisse.

On étend maintenant notre séquence de fluage à des suspensions d'argile. Comme les éléments en suspension présentent des interactions attractives entre eux, et le temps de restructuration est assez long, les bentonites sont thixotropes (voir la section 2.1.2 du chapitre 2 pour la discussion sur la structure des bentonites). La figure 3.13A montre les résultats du fluage avec des surfaces rugueuses. On observe que la valeur de τ_c est comprise entre 26 Pa et 27 Pa. En-dessous de cet intervalle

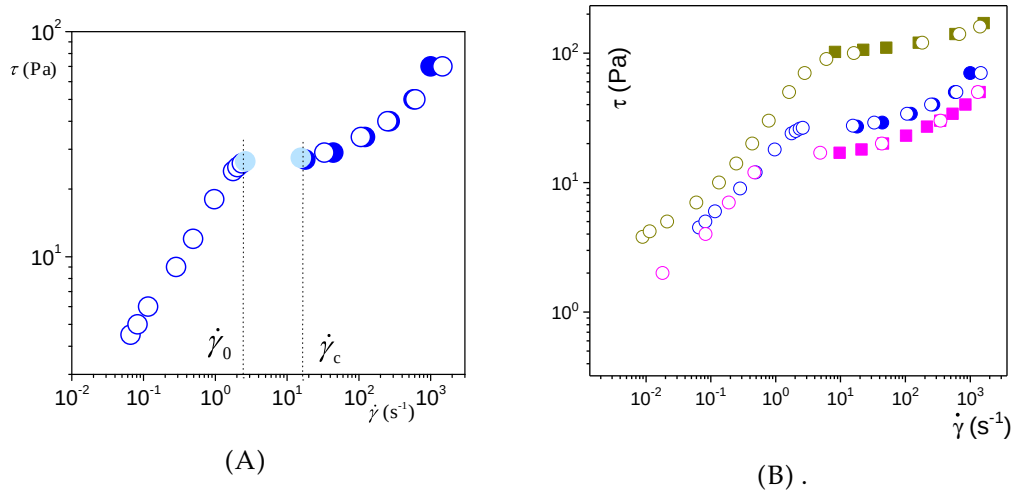


FIGURE 3.14 – (A) Courbes d'écoulement déduites de la figure 3.13. Disques pleins : sans glissement avec des surfaces striées; Disques vides : avec glissement avec le wafer de silicium lisse comme surface inférieure. Les points montrés en bleu pâle correspondent au saut de $\dot{\gamma}$ entre 24 Pa et 27.5 Pa. (B) Courbes d'écoulement déduites des fluages pour des bentonites à différentes concentrations (jaune foncé pour 12.5wt%, bleu 9.4wt% et magenta pour 8.9wt%). Symboles pleins : sans glissement; symboles vides : avec glissement.

le matériau subit d'abord une très grande déformation qui s'arrête finalement; au-dessus de cet intervalle le matériau continue à s'écouler au temps long ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$). Ce comportement autour de τ_c est une bifurcation de viscosité qui a été observée pour des bentonites et d'autres matériaux thixotropes [118]. La courbe d'écoulement déduite du fluage en surfaces rugueuses (figure 3.14A) est similaire à celle de l'émulsion E3 (figure 3.4).

En présence de glissement, on observe des écoulements permanents en-dessous de τ_c (figure 3.13B) comme pour l'émulsion E3 (figure 3.3B). Quand on regarde précisément les courbes de fluage, on voit que l'écoulement permanent commence à apparaître à partir de 3.8 Pa. À partir de 24 Pa et quand on s'approche de τ_c , on observe que les courbes de fluage voient leur pente ($\dot{\gamma}$) décroître et rejoindre une pente inférieure (e.g., les courbes de 25 Pa, 26 Pa et 26.5 Pa), puis une fois franchir τ_c ou un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_c$ le matériau retrouve son écoulement permanent habituel. En terme de courbe d'écoulement illustrée par la figure 3.14A, ce phénomène est bien visible à la transition de l'écoulement autour de τ_c : il semble y avoir un intervalle de gradient de vitesse compris entre $\dot{\gamma}_0$ et $\dot{\gamma}_c$ pour lequel aucun écoulement permanent n'est établi. Ce saut de $\dot{\gamma}$ peut être expliqué par les propriétés du matériau déjà observées en surfaces rugueuses : pour $\tau = \tau_c(1 - \varepsilon)$ (avec $\varepsilon \ll 1$), comme on est en dessous de τ_c , le matériau qui est déjà en écoulement évolue vers une solidification, et l'écoulement permanent ne pourrait être que donné par le glissement; pour $\tau = \tau_c(1 + \varepsilon)$, le bulk s'écoule et le glissement devient négligeable devant l'écoulement du bulk.

Nous avons réalisé des fluages sur des bentonites à différentes concentrations; les courbes d'écoulement déduites sont illustrées sur la figure 3.14B. Pour les courbes d'écoulement sans glissement, on observe une augmentation de τ_c avec la concentration. Les courbes d'écoulement avec glissement présentent toutes une forme similaire : une croissance rapide de τ en fonction de $\dot{\gamma}$ dans le régime de glissement

puis une superposition avec la courbe d'écoulement sans glissement correspondant.

Concernant l'origine physique du seuil de glissement pour la suspension d'argile, les figures 3.13 nous informent que le rapport $\tau'_c/\tau_c \approx 0.15$, ce qui dépasse largement $0.6/R$ (avec $R = 25$ mm). D'après l'analyse de la section 3.4, l'origine physique du seuil de glissement ici est probablement un effet de surface.

3.5.2 Mousse

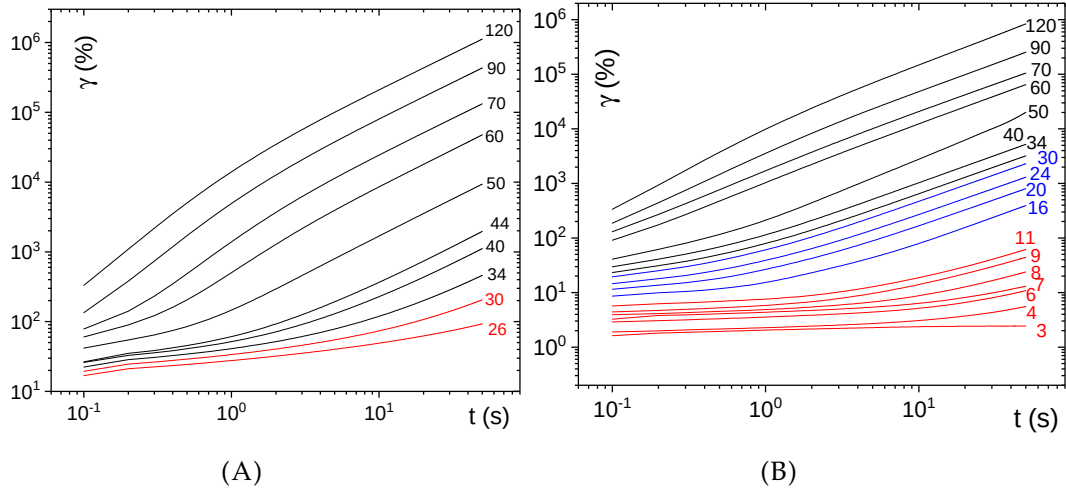


FIGURE 3.15 – Résultat du fluage en échelle log-log pour la mousse. (A) Géométrie Couette surfaces rugueuses. (B) Surface supérieure striée et surface inférieure wafer de silicium lisse.

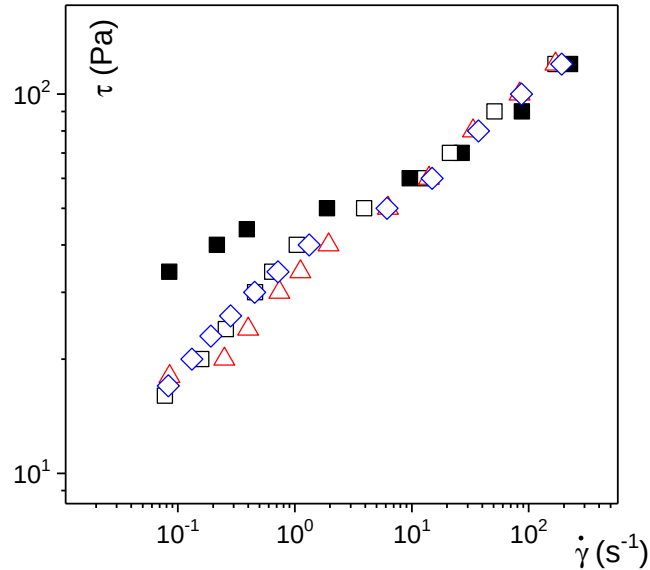


FIGURE 3.16 – Courbes d'écoulement déduites des fluages. Carrés pleins : sans glissement; symboles vides : avec glissement. Avec glissement on a répété 3 fois les mesures.

La mousse est une dispersion concentrée de bulles de gaz dans une solution. Elle a une structure métastable : au cours du temps la mousse vieillit du fait du drainage

(le liquide s'accumule vers le bas à cause de la gravité), le murissement (une bulle de petite taille se vide et transfère son gaz dans une bulle de grande taille) et la coalescence (rupture du film de liquide entre les deux bulles). C'est pourquoi les fluages sur la mousse sont assez délicats car l'évolution de la structure de la mousse a un impact sur la détermination des courbes d'écoulement. Le cisaillement de la mousse dans une géométrie plan-plan avec des surfaces rugueuses peut provoquer des creusements à la périphérie de l'échantillon. Pour mesurer les lois de comportements on impose la séquence de fluages à un échantillon de mousse à raser commerciale dans une géométrie de Couette pour mesurer son comportement sans glissement et on supprime les pré-cisaillements avant et entre les niveaux de contraintes imposés pour diminuer le temps total de mesure et aussi pour ne pas trop abîmer la structure du matériau, et on rejette les données pour lesquelles l'échantillon a un creusement à la périphérie. Les courbes de déformation présentées sur la figure 3.15A sont similaires aux courbes de l'émulsion E3 (figure 3.3A).

Concernant les fluages en présence de glissement on utilise toujours une géométrie plan-plan avec une surface striée en haut et un wafer de silicium lisse en bas. Une série typique de courbes de déformation suite au fluage est présentée sur la figure 3.15B. En comparant avec les niveaux de contraintes sur la figure 3.15A et en observant les évolutions, on peut toujours distinguer le régime de cisaillement (lignes noires) et le régime de glissement (lignes bleues). En regardant les courbes de déformation dans le régime solide (lignes rouges de la figure 3.15A) et les petits niveaux de contraintes sur la figure 3.15B (≤ 11 Pa), le matériau semble être en déformation continue même à temps long ; la pente finale atteint un intervalle entre 0.5 et 0.65 en échelle log-log. Cette pente inférieure à 1 implique que l'écoulement n'est pas permanent et finit par s'arrêter. Une cause possible de cette déformation est une évolution au sein du matériau (drainage, mûrissement ou coalescence). Pour situer le seuil de glissement τ'_c , on choisit les courbes pour lesquelles la croissance atteint bien une pente 1 en échelle log-log sur nos temps d'observation (50 s). À partir des courbes de fluage des figures 3.15A et 3.15B, on obtient les courbes d'écoulement illustrées sur la figure 3.16.

Concernant l'origine physique du seuil de glissement, le rapport $\tau'_c/\tau_c \approx 0.4$, ce qui est très supérieur à $0.6/R$ (avec $R = 25$ mm). Cela suggère que le seuil de glissement pour la mousse est dû à un effet de surface. À la section 1.2.1 du chapitre 1, nous avons mentionné l'effet de la friction entre la surface des bulles et la surface du solide d'une part et celle entre les bords de Plateau et la surface du solide d'autre part. Ces frictions proviennent de la force visqueuse créée par l'écoulement du liquide interstitiel sur le film des bulles et à travers les bords de Plateau en contact avec la paroi. Elles déterminent la vitesse de glissement de la mousse sur une surface de solide. Au démarrage du glissement, ces frictions ne devraient pas jouer son rôle puisque l'écoulement est absent. Nous n'avons pas exploré plus loin l'origine physique de τ'_c pour une mousse.

3.5.3 Carbopol, ketchup et moutarde

Dans cette section on présente les courbes d'écoulements avec et sans glissement des carbopols de différentes concentrations, du ketchup et de la moutarde. Les courbes d'écoulement des carbopol sans glissement en présence des surfaces striées sur la figure 3.17A montrent des courbes d'écoulement typiques des fluides à seuil : pour des gradients de vitesse croissants les courbes varient le long d'un plateau associé au seuil de glissement τ_c , et en dessous de τ_c aucun écoulement associé à $\dot{\gamma}$ en régime permanent n'est établi. Pour les deux concentrations de carbopol la valeur de

la contrainte seuil τ_c est d'autant plus élevée que le carbopol est concentré : τ_c du carbopol à 0.33wt% vaut environ 34 Pa et celui à 0.42wt% vaut environ 52 Pa. Quand on remplace la surface inférieure striée de la géométrie par un wafer de silicium lisse, on observe un régime de glissement en dessous de τ_c pour les deux concentrations, et le seuil de glissement τ'_c est en dessous de 2 Pa pour les deux concentrations. Le rapport $\tau'_c/\tau_c \approx 0.05$, qui est un peu plus grand que $0.6/R = 0.024$ (avec $R = 25$ mm). On n'est donc pas sûr de l'origine physique du seuil de glissement.

Avec les surfaces striées, le ketchup présente aussi un comportement typique d'un fluide à seuil (voir la figure 3.17B), avec un plateau qui indique une valeur de la contrainte seuil $\tau_c = 42$ Pa. Sur un wafer de silicium lisse, le ketchup possède un régime de glissement pour les contraintes inférieures à τ_c , et le seuil de glissement τ'_c est compris entre 6 Pa et 6.5 Pa. Le rapport $\tau'_c/\tau_c = 0.14$, ce qui est plus grand que $0.6/R = 0.012$. Cela suggère un seuil de glissement plutôt dû à un effet de surface. Pour confirmer cette hypothèse on a mesuré les courbes d'écoulement en présence de glissement avec 3 diamètres d'échantillon différents (voir la figure 3.17D) : quand le diamètre de l'échantillon passe de 9 cm à 3 cm on n'a observé aucune tendance particulière de τ'_c . Les résultats de la figure 3.17D confirment que τ'_c n'est pas dû à un effet de bord pour le glissement du ketchup sur le wafer de silicium.

La figure 3.17C montre qu'avec les surfaces striées, la courbe d'écoulement de la moutarde démarre avec $\tau = 52$ Pa. Contrairement aux autres matériaux, la courbe d'écoulement de la moutarde sur des surfaces striées présente une augmentation très importante de la contrainte en fonction du gradient de vitesse. Ce comportement a probablement pour origine physique la structure du matériau : les éléments en suspension au sein de la moutarde forment un réseau coincé dans lequel les interactions attractives ne sont pas aussi fortes que les autres fluides à seuil étudiés jusqu'à présent (émulsions, ketchup, etc.). Quand le réseau se décroince et le matériau s'écoule, les éléments suspendus n'ont pas le temps de se restructurer avant d'être séparés encore par la contrainte. Autrement dit, l'écoulement hydrodynamique du fluide interstitiel a probablement un impact plus grand sur la loi de comportement chez la moutarde que chez les autres matériaux. Une étude approfondie sur l'écoulement de la moutarde n'a pas été menée dans nos travaux. Sur la figure 3.17C, on observe que l'écoulement permanent pour des valeurs de $\dot{\gamma}$ inférieur à 1 s^{-1} n'est pas observé. Ce résultat n'est pas observé chez les émulsions, la mousse et le ketchup, pour lesquels la courbe d'écoulement en régime permanent présente des points jusqu'à $\dot{\gamma} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Mais ce résultat est similaire aux suspensions d'argile (voir la figure 3.14A). En présence de wafer de silicium la moutarde présente un régime de glissement en dessous de τ_c , avec un seuil de glissement $\tau'_c \approx 11$ Pa. Le rapport $\tau'_c/\tau_c \approx 0.2$, ce qui est presque 10 fois plus grand que $0.6/R = 0.024$. Cela suggère que le seuil de glissement de la moutarde sur un wafer de silicium a pour origine physique un effet de surface.

Le ketchup et la moutarde ont une structure interne dont les éléments forment un réseau complexe. Pour notre analyse on fait l'hypothèse que ces matériaux ont tous comme fluide interstitiel de l'eau ; en vue des résultats de la section 3.3 et de la figure 3.6, on fait l'hypothèse également que l'eau forme la couche de glissement de ces matériaux.

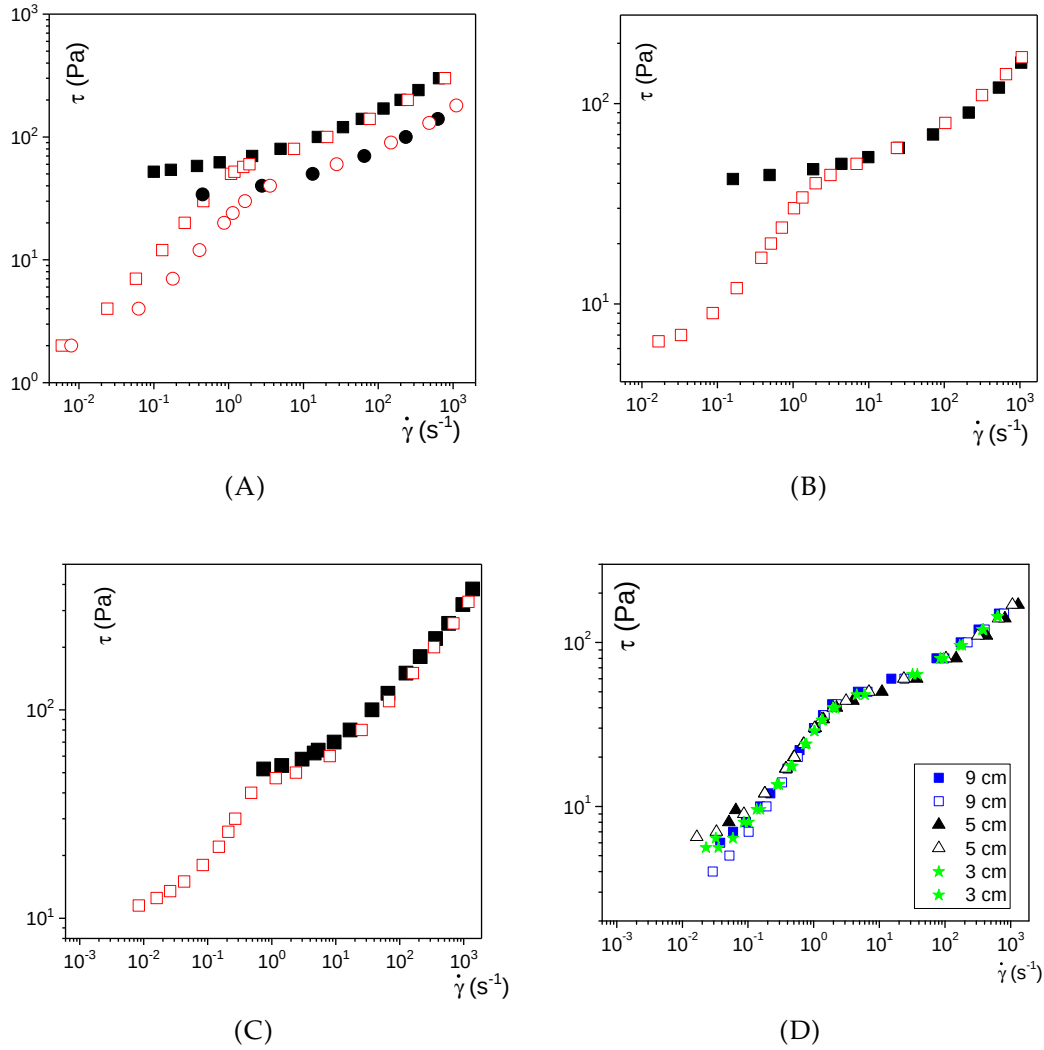


FIGURE 3.17 – Courbes d'écoulement sur des surfaces striées (symboles pleins) et avec une surface striée en haut et un wafer de silicium lisse en bas (symboles vides) des (A) carbopols (concentration 0.33wt% pour les cercles et 0.42wt% pour les carrés), (B) du ketchup, et (C) de la moutarde. (D) Courbes d'écoulement en présence du glissement sur le wafer de silicium du ketchup pour différents diamètres de l'échantillon après la correction en contrainte présentée dans la section 3.4.

3.5.4 Conclusion sur le glissement des différents matériaux

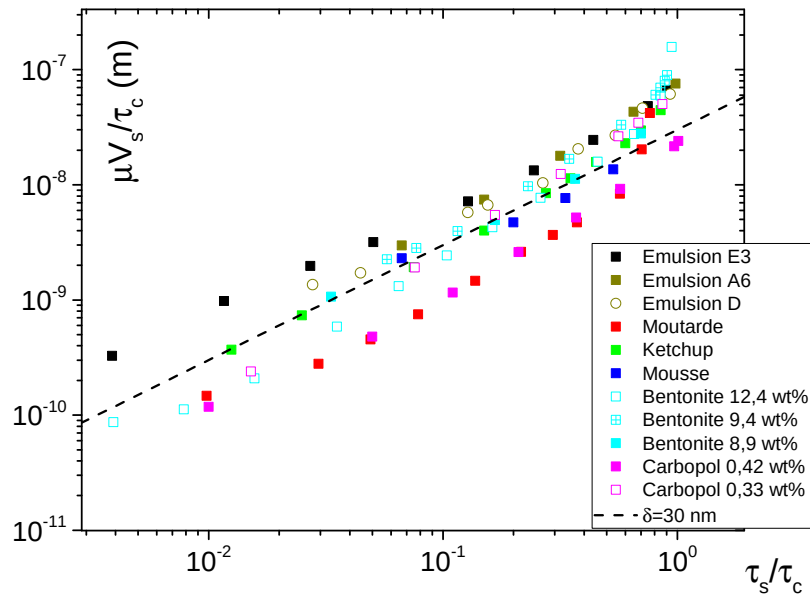


FIGURE 3.18 – Vitesse de glissement en fonction de l’excès de contrainte; la ligne droite pointillée ayant une pente 1 en échelle log-log correspond au cisaillement d’un fluide newtonien d’épaisseur 30 nm.

À partir des courbes d’écoulement en présence de glissement, la figure 3.18 montre les lois de glissement de tous les matériaux coincés étudiés jusqu’à présent. Ici nous avons redimensionné la vitesse de glissement V_s avec la viscosité du fluide interstitiel. Pour le ketchup, la moutarde, la mousse à raser et les carbopols, on n’est pas certain de la composition du fluide interstitiel; on fait l’hypothèse que la viscosité de celui-ci vaut à peu près celle de l’eau à la température ambiante (i.e., $0,89 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$). On constate que V_s suit essentiellement une ligne droite de pente 1 en échelle log-log, ce qui implique que V_s dépend linéairement de la contrainte. Il est important de préciser que notre méthode de fluage, qui détermine τ'_c avec précision, permet de connaître cette pente (qui vaut 1) sans ambiguïté, alors que l’utilisation d’une valeur τ'_c arbitraire peut parfois produire une loi de dépendance $V_s \propto \tau_s^p$ avec p plus grand que 1, notamment quand τ'_c n’est pas trop petit par rapport à τ_c . Nous avons redimensionné V_s et l’excès de contrainte τ_s par la contrainte seuil de chaque matériau τ_c pour ramener au mieux tous les régimes de glissement au même intervalle. On observe qu’à l’approche de la contrainte seuil τ_c , la relation entre la vitesse de glissement et l’excès de contrainte tend vers une loi de puissance dont l’exposant devient plus grand que 1. Il faut néanmoins des mesures des lois de glissement au-delà de τ_c pour confirmer cette tendance.

Les émulsions A6 et D, qui ont la même structure sauf la viscosité du fluide interstitiel, ont presque la même loi de glissement, qui se superpose également avec celle de l’émulsion E3. Le carbopol à 0,42wt% et la moutarde ont aussi une similitude sur leur loi de glissement, mais leur niveau de vitesse pour la même contrainte est inférieur à celui des émulsions avec un rapport d’environ 3. Entre ces deux groupes de matériaux on trouve le ketchup et la mousse. Le carbopol de 0,33wt% présente une vitesse de glissement supérieure à celle de 0,42wt% mais inférieure à celle des émulsions pour la même contrainte. Avec l’existence d’une couche de glissement

que nous avons proposé à la section 3.3 et au vu des résultats des lois de glissement pour l'ensemble des matériaux, une loi de glissement générale :

$$\tau_s = \frac{\mu V_s}{\delta} \quad (3.4)$$

représente bien les données pour deux décades de τ_s / τ_c (quand ce rapport est inférieur à 1 car on se restreint ici au régime de glissement). μ et δ sont deux paramètres dans ce modèle de glissement. Les différents matériaux semblent tous posséder une couche de glissement formée d'un fluide newtonien d'épaisseur δ ; ces épaisseurs semblent situer autour de 30 nm avec une variation d'environ ± 15 nm pour différents matériaux (émulsions avec des gouttelettes coincées, suspensions d'argile floculées, mousse, et matériaux commerciaux avec des structures internes complexes). On note que pour la mousse, le ketchup, la moutarde et les carbopols, on connaît mal la composition chimique de leur liquide interstitiel, et la structure du ketchup et carbopols est également mal inconnue. Les bentonites et les émulsions ont des lois de glissement très proches, avec des épaisseurs de la couche de glissement δ comprises entre 30 nm et 45 nm. Néanmoins, pour analyser le glissement, il est difficile d'évaluer l'impact d'un paramètre : entre la suspension d'argile et les émulsions, on peut suggérer à la fois une différence sur la taille des éléments suspendus, puisque la suspension d'argile est composée des éléments de grands rapports d'aspect dont la taille est inférieure à 1 μm (voir la section 2.1.2 du chapitre 2) alors que les émulsions ont pour éléments suspendus les gouttelettes de taille micrométrique, et une différence sur les ions dans la phase continue, puisque les émulsions ont leurs tensioactifs qui relâchent des ions (anions bromure pour du TTAB ou cations sodiums pour du SDS) tandis que dans une suspension d'argile plusieurs types d'ions peuvent être présents (Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , etc. [119]). Ces ions peuvent créer des interactions électrostatiques entre les fluides à seuil et la paroi, et éventuellement avoir un impact sur l'épaisseur de la couche de glissement. On ne sait quel paramètre est responsable du comportement du matériau en présence de glissement. Ainsi, avant d'analyser les paramètres qui peuvent avoir un impact sur la loi de glissement, il paraît nécessaire de choisir un matériau modèle pour lequel on contrôle la structure.

3.6 Glissement d'un matériau modèle : l'émulsion

Dans cette section on choisit les émulsions comme matériaux modèles pour mesurer plus systématiquement l'impact des différents paramètres sur la loi de glissement. L'émulsion est simple à préparer. Elle a une structure bien définie : un réseau de gouttelettes en état coincé et du fluide interstitiel qui remplit l'espace entre les gouttelettes. On peut faire varier des paramètres tels que la viscosité du fluide interstitiel (déjà discutée à la section 3.3), les tensioactifs, le type d'émulsion (directe ou inverse), la concentration de la phase dispersée, la taille moyenne des gouttes (qu'on peut déterminer au microscope comme discuté à la section 2.1.1 du chapitre 2).

3.6.1 L'impact des tensioactifs et du type de liquide dans les émulsions

On fait d'abord varier la nature des tensioactifs pour voir leur impact sur le glissement. La figure 3.19A montre les courbes d'écoulement des émulsions avec la même concentration en phase dispersée ; les courbes noires et les courbes rouges correspondent aux émulsions avec des paramètres presque identiques sauf les tensioactifs : a priori l'émulsion avec du SDS a des cations de sodium dans la phase

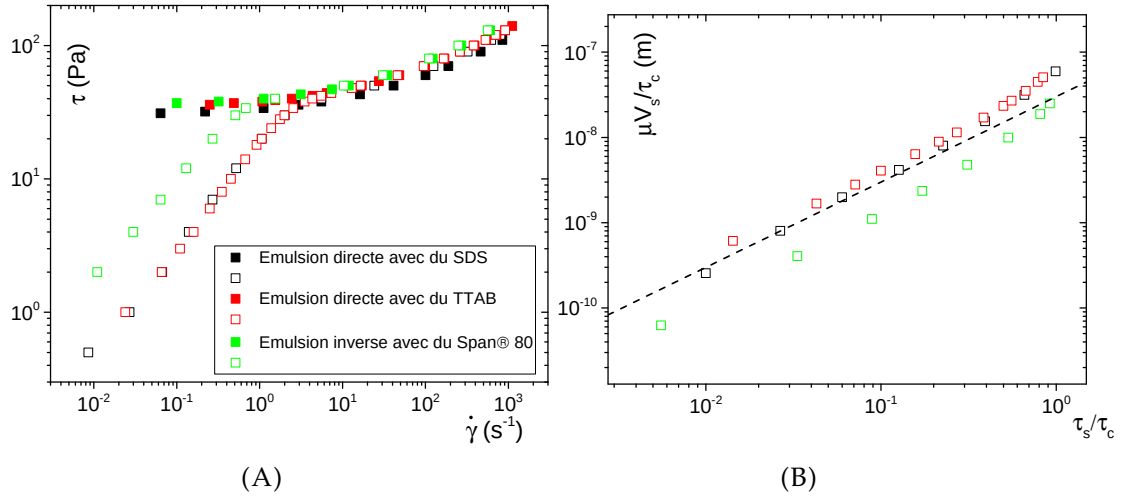


FIGURE 3.19 – (A) Courbes d’écoulement des différents types d’émulsions sans glissement (symboles pleins) et avec glissement (symboles vides) sur le wafer de silicium; sur les tables 2.2 et 2.3 de la section 2.1.1 du chapitre 2 elles correspondent respectivement à l’émulsion A4 (noir), C (rouge) et F2 (vert). (B) Lois de glissement déduites de la figure 3.19A; la ligne pointillée de pente 1 en régime log-log correspond au cisaillement d’un fluide newtonien d’épaisseur 30 nm.

continue, tandis que celle avec du TTAB a des anions de bromure dans la phase continue. En observant les courbes d’écoulement sans glissement (avec des surfaces striées), on n’observe pas de différence majeure entre les deux émulsions; les deux matériaux ont des τ_c comprises entre 30 Pa et 40 Pa, et une variation de τ en fonction de $\dot{\gamma}$ qui suit un plateau proche de τ_c aux petits $\dot{\gamma}$ puis s’éloigne du plateau vers les grandes valeurs de τ quand $\dot{\gamma}$ devient grand (quand $\dot{\gamma} > 1 \times 10^{10} \text{ Pa}$). Si le glissement sur le wafer de silicium est influencé par les types d’ions présents dans le fluide interstitiel, qui remplit la couche de glissement, on devrait voir un impact des tensioactifs (qui relâchent des ions) sur la courbe d’écoulement en présence de glissement. La figure 3.19A montre que les courbes d’écoulement de l’émulsion A5 (avec du SDS) et C (avec du TTAB) en présence de glissement sur le wafer de silicium ont des régimes de glissement qui se superposent, autrement dit les tensioactifs, au moins à la concentration utilisée (3wt% de la phase continue), ne semblent pas jouer de rôle sur le glissement.

Pour connaître l’impact du type de liquide interstitiel sur la loi de comportement et le glissement des émulsions, nous avons préparé une émulsion inverse et avons mesuré sa courbe d’écoulement sans et avec glissement. Comme son nom l’indique, l’émulsion inverse a pour phase continue de l’huile et pour phase dispersée des gouttelettes d’eau; elle «inverse» les phases des émulsions directes. Les courbes d’écoulement sont présentées sur la figure 3.19A. Quand on regarde la courbe d’écoulement sans glissement (avec des surfaces striées), on constate qu’elle a à peu près la même τ_c que les deux autres émulsions directes (A5 et C) et leur variation de contrainte τ est aussi similaire. Concernant les courbes d’écoulement en présence de glissement, on voit que le régime de glissement de l’émulsion inverse (l’émulsion F3) a un gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ inférieur aux émulsions directes pour la même contrainte τ . Cette tendance est bien celle à laquelle on s’attend puisque sa couche de glissement est probablement composée d’huile de dodécane dont la viscosité ($1.34 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$) est supérieure à celle du fluide interstitiel des émulsions directes

(8.9×10^{-4} Pa s). Cela confirme une nouvelle fois que le fluide interstitiel des émulsions constitue la matrice de la couche de glissement. Pour comparer les lois de glissement des trois émulsions, nous avons tracé les vitesses de glissement (redimensionnées par la viscosité du fluide interstitiel μ et la contrainte seuil τ_c) en fonction de l'excès de contrainte $\tau_s = \tau - \tau'_c$ (redimensionné par la contrainte seuil τ_c) sur la figure 3.19B. On constate qu'elles suivent tous une droite de pente 1 en échelle log-log et peuvent être modélisées par la loi générale proposée par l'équation 3.4. Les émulsions directes ont une épaisseur de couche de glissement δ proche de 30 nm tandis que l'émulsion inverse a un δ plutôt proche de 20 nm.

3.6.2 Impact de la concentration de la phase dispersée

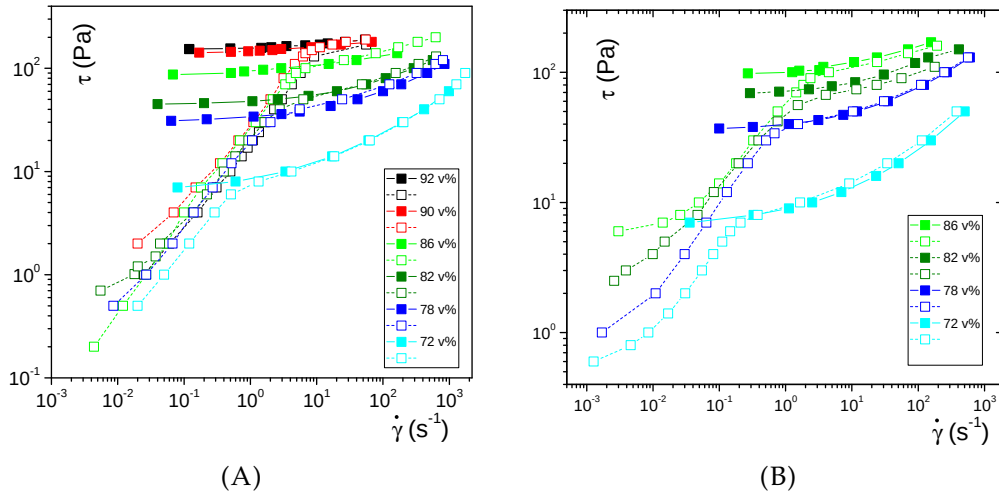


FIGURE 3.20 – Courbes d'écoulement sans glissement (symboles pleins) et avec glissement (symboles vides) des émulsions directes (A) et émulsions inverse (B).

Dans cette section on fait varier la concentration des émulsions pour voir son influence sur le glissement. Il est possible que la variation de concentration induise une variation de la pression osmotique du liquide interstitiel, qui affecte à son tour la couche de glissement. De plus, si le réseau coîncé formé par les gouttelettes présente une structure poreuse remplie du fluide interstitiel, il est possible de changer la porosité de la structure en changeant la concentration de la phase dispersée³. Les courbes d'écoulement déduites des fluages pour les émulsions directes à différentes concentrations sont illustrées sur la figure 3.20A. Les courbes d'écoulement sans glissement montrent que la contrainte seuil augmente avec la concentration. Cette tendance est en accord avec les résultats de Princen [14]. Concernant les courbes d'écoulement avec glissement, on constate que les régimes de glissement semblent se superposer et suivent une courbe maîtresse. L'augmentation de τ_c avec la concentration semble se reproduire avec les émulsions inverses (figure 3.20B), mais les régimes de glissement sont plus dispersés que les émulsions directes. En observant les seuils de glissement τ'_c des émulsions inverses, on observe que τ'_c semble augmenter avec la concentration : quand la concentration augmente de 72v% à 86v%, τ'_c augmente de 0.6 Pa à 6 Pa. Mais à la section 3.4.2, nous avons montré que le seuil de glissement de l'émulsion inverse pour un même diamètre d'échantillon peut varier : sur la figure 3.12A,

3. on peut définir la porosité comme la fraction volumique de la phase dispersée, ce qui vaut 1 moins la concentration de l'émulsion)

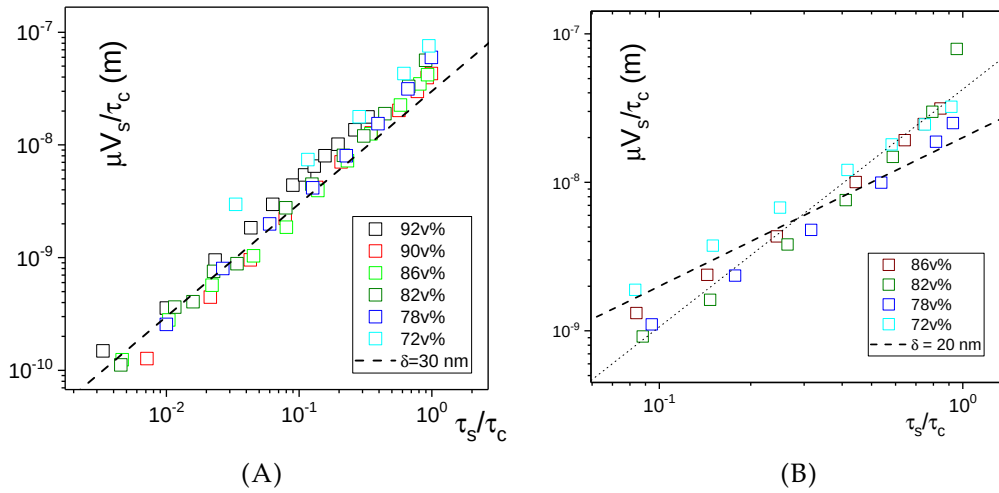


FIGURE 3.21 – (A) Lois de glissement des émulsions directes à différentes concentrations; la ligne pointillée de pente 1 en échelle log-log correspond au cisaillement d'un fluide newtonien d'épaisseur $\delta = 30$ nm; (B) Lois de glissement des émulsions inverses à différentes concentrations; la ligne pointillée de pente 1 en échelle log-log correspond au cisaillement d'un fluide newtonien d'épaisseur $\delta = 20$ nm; les points noirs correspondent à une droite de pente 1.6.

on voit que la variation de τ'_c est d'environ 3 Pa quand le diamètre de l'échantillon est de 9 cm; cette variation peut atteindre 10 Pa pour le diamètre d'échantillon de 6 cm. En tenant compte de ces variations il devient difficile de conclure sur une variation de τ'_c en fonction de la concentration.

La figure 3.21A montre que les lois de glissement des émulsions directes pour différentes concentrations tombent sur une courbe maîtresse. L'épaisseur de la couche de glissement est très proche de 30 nm. Cela suggère que si les concentrations ont un effet sur le glissement, il est plus petit que les incertitudes de mesures. La loi de glissement de l'émulsion directe à 72v% ne semble pas se superposer avec celle des autres concentrations, avec une épaisseur de glissement qui semble donc être plus grande. À cette concentration, comme la phase continue (le liquide interstitiel) est largement présente entre les gouttelettes suspendues (la phase dispersée), il est possible que les gouttelettes ne soient plus aplaties les unes contre les autres [120] et que le réseau coincé formé par les gouttelettes en suspension puissent être facilement déstructuré quand on lui applique une contrainte dans le régime de glissement. Les lois de glissement des émulsions inverses sont illustrées sur la figure 3.21B). On voit que les lois de glissement sont plus dispersées que celles des émulsions directes et les épaisseurs varient plutôt autour de 20 nm. La loi de glissement de l'émulsion inverse à 72v% possède aussi un δ qui est au-dessus des autres concentrations. On a augmenté au maximum la pente de la droite qui modélise l'ensemble des données, et on observe que la valeur de cette pente peut atteindre 1.6 (voir les points noirs sur la figure 3.21B). Il est possible que la relation entre l'excès de contrainte τ_s et la vitesse de glissement V_s ne suit pas rigoureusement une relation linéaire chez les émulsions inverses, ou que la dispersion des données entre les différentes concentrations ne permettent pas de tracer une relation commune entre τ_s et V_s . Quelle que soit la situation, on est loin de la relation quadratique observée par Cloître et al. [48, 49, 78].

3.6.3 Taille des gouttes

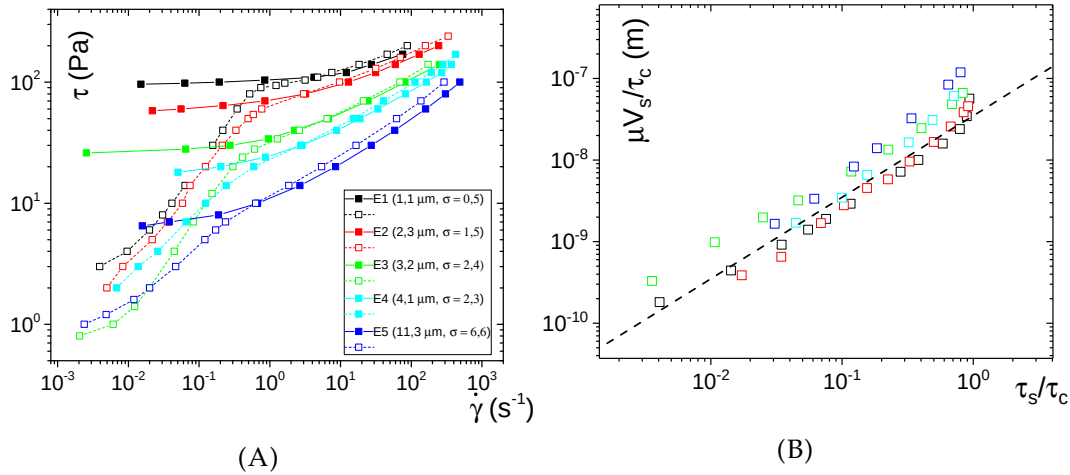


FIGURE 3.22 – (A) Courbes d’écoulement des émulsions directes de même composition avec différentes tailles de gouttes; les noms sur la table 2.3 à la section 2.1.1 du chapitre 2, taille des gouttes moyenne et polydispersité sont indiquées dans la légende. (B) Lois de glissement; la ligne pointillée de pente 1 en échelle log-log correspond au cisaillement d’un fluide newtonien d’épaisseur $\delta = 35$ nm.

Les matériaux discutés à la section 3.5 ont des tailles différentes mais il est difficile de quantifier leur impact sur la loi de glissement sur la figure 3.18 car leur taille n’est pas bien caractérisée. Afin de bien apprécier l’impact de la taille des éléments en suspension sur la loi de glissement, nous avons préparé des échantillons avec différentes tailles de gouttes, et avons caractérisé la distribution des tailles pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés à la section 2.1.1 du chapitre 2. Nous avons ensuite mesuré les courbes d’écoulement présentées sur la figure 3.22A. On observe que la contrainte τ_c augmente en fonction de $1/R$: cet aspect est déjà discuté à la section 2.1.1 du chapitre 2. En présence de glissement, on pouvait s’attendre à une courbe unique du régime de glissement comme pour les émulsions directes de différentes concentrations sur la figure 3.20A, mais il semble y avoir une légère augmentation du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ en fonction de la taille des gouttes pour la même contrainte. Cette tendance est confirmée par les lois de glissement sur la figure 3.22B. Ces lois sont toujours linéaires et les épaisseurs de la couche de glissement varient autour de 35 nm. La dispersion des lois est plus large que le bruit qu’on observe habituellement : la vitesse de glissement augmente d’un facteur entre 2 et 3 quand la taille des gouttes passe de 1.1 μm à 11 μm .

3.7 Impact des surfaces

Afin de prendre en compte la variation du type de surface sur le glissement, nous avons mesuré les courbes d’écoulement des émulsions sur des surfaces lisses traitées. On commence par analyser le comportement d’un seul type d’émulsion (l’émulsion C) sur les différentes surfaces, ensuite on a fait varier les types d’émulsions sur les différentes surfaces.

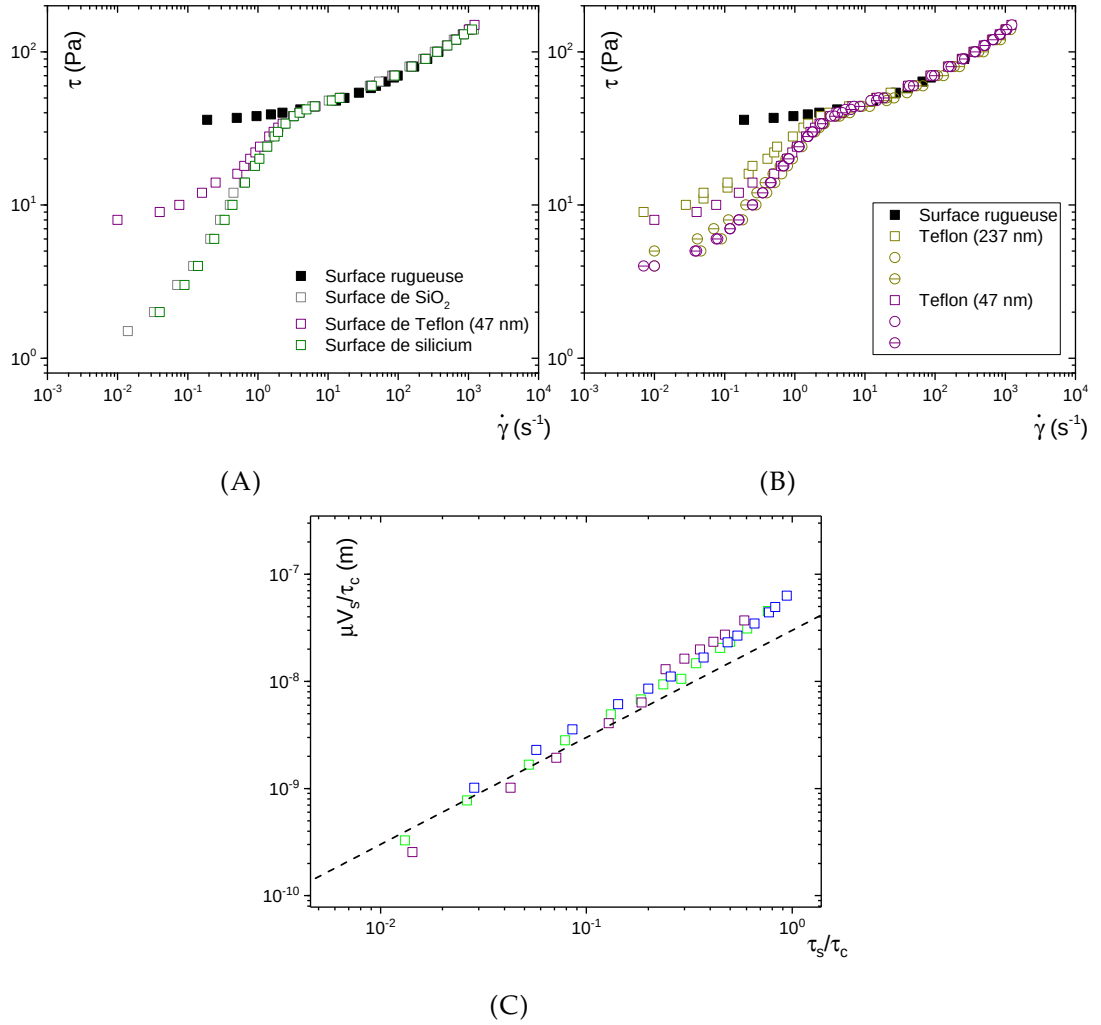


FIGURE 3.23 – (A) Courbes d'écoulement de l'émulsion C sur divers types de surface indiqués dans la légende. (B) Courbes d'écoulement de l'émulsion C sur une surface revêtue de C_xF_y de deux épaisseurs différentes; pour chaque épaisseur 3 courbes d'écoulement sont mesurées dans l'ordre $\square$, $\circ$ puis $\ominus$. La surface rugueuse dans les figures (A) et (B) correspond à une surface striée présentée à la section 2.1.3 du chapitre 2. (C) Lois de glissement déduites de la figure 3.23A; la ligne pointillée de pente 1 en échelle log-log correspond au cisaillement d'un fluide newtonien d'épaisseur $\delta = 30$ nm.

3.7.1 Émulsion directe avec du SDS sur des surfaces de SiO₂

La surface de SiO₂ est fabriquée à partir d'un wafer de silicium. Le wafer de silicium qu'on utilise dans nos travaux n'est pas constitué de silicium pur car le silicium s'oxyde naturellement quand il est exposé à l'air avec un taux d'oxydation qui dépend de plusieurs paramètres [121]. Pour comparer entre un wafer de silicium, dont le degré d'oxydation est inconnu, et une surface de SiO₂ pour laquelle on est certain d'avoir une couche de SiO₂ uniforme à la surface, on a mesuré la courbe d'écoulement de l'émulsion directe avec du SDS (l'émulsion C) sur la surface de SiO₂. Celle-ci est présentée sur la figure 3.23A. On observe que la courbe d'écoulement sur SiO₂ présente un régime de glissement qui se superpose avec celui de la courbe d'écoulement sur un wafer de silicium, autrement dit le glissement de cette émulsion est le même sur les deux surfaces. Deux possibilités peuvent expliquer ce résultat : l'oxydation n'a pas d'effet sur le glissement, ou le wafer de silicium sans traitement d'oxydation est déjà suffisamment oxydé naturellement. Compte tenu de la différence de la mouillabilité des deux surfaces, la première possibilité semble plus plausible. En effet, la mesure de l'angle de contact sur le wafer de silicium indique que l'eau pure présente un angle de contact d'environ 12°, et pour l'eau avec différents tensioactifs les angles de contacts semblent aussi être supérieurs à 10° (voir la section 2.1.3 du chapitre 2). Dans la littérature [122] l'angle de contact de l'eau pure sur le silicium est mesuré à 44°. La différence entre l'angle de contact trouvé dans la littérature et celui mesuré sur un wafer de silicium sans traitement peut être expliquée par l'oxydation naturelle du wafer de silicium dans l'air. En effet, comme l'angle de contact de l'eau sur la surface de SiO₂ est inférieur à 10° [123], la surface du wafer de silicium n'est pas encore complètement oxydée.

3.7.2 Émulsion directe avec du SDS sur des surfaces de C_xF_y

Dans cette section on présente les courbes d'écoulement de l'émulsion directe avec du SDS (l'émulsion A4) sur les surfaces revêtues de C_xF_y (appelées aussi surfaces de teflon). Ce revêtement change notamment la mouillabilité : l'angle de contact de l'eau avec du SDS s'élève à environ 40° sur ces surfaces. Sur la figure 3.23A la courbe d'écoulement sur la surface de teflon est présentée sur la même figure que la même émulsion sur les surfaces striée (sans glissement), wafer de silicium et SiO₂. L'existence d'un régime de glissement indique que le glissement de l'émulsion apparaît sur la surface de C_xF_y, mais le seuil de glissement est augmenté à environ 8 Pa, au lieu d'environ 1 Pa pour le wafer de silicium et SiO₂. Pour confirmer cette augmentation du seuil de glissement sur la surface de C_xF_y, nous avons répété les mesures ; de plus, nous avons mesuré des courbes d'écoulement sur les surfaces avec des épaisseurs de revêtement de C_xF_y différentes. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.23B. On voit que malgré la présence permanente du glissement, les résultats sont assez dispersés, avec τ'_c compris entre 4 Pa et 10 Pa, ce qui donne des rapports τ'_c/τ_c entre 0.1 et 0.25, alors qu'on a toujours $0.6/R = 0.024$. Le fait d'avoir τ'_c/τ_c 5 à 10 fois supérieur à $0.6/R = 0.024$ suggère que le seuil de glissement de l'émulsion directe avec du SDS sur la surface de teflon est dû à un effet de surface. Bien que l'intervalle de τ'_c pour les surfaces de C_xF_y soit toujours au-dessus de τ'_c obtenue sur le wafer de silicium et la surface de SiO₂, on ne voit pas d'impact éventuel de l'épaisseur de C_xF_y à cause du bruit de mesure, i.e., la variation des courbes d'écoulement sur un seul type de surface.

On peut maintenant analyser les lois de glissement de l'émulsion directe avec du SDS (l'émulsion C) sur différentes surfaces déduites à partir de la figure 3.23A. Ces

lois de glissement sont tracées sur la figure 3.23C. Des lois linéaires presque identiques avec δ proche de 30 nm sont obtenues pour le wafer de silicium et la surface de SiO_2 . Cela indique que l'émulsion C glisse de la même façon sur des surfaces lisses de silicium, SiO_2 , et C_xF_y , i.e., le mouillage et l'oxydation de la surface n'ont probablement pas d'impact sur le glissement. Noter que quand on augmente la pente de la droite sur la figure 3.23C au maximum tout en tenant compte de l'ensemble des données, on peut atteindre une pente de 1.38, autrement dit la relation entre l'excès de contrainte et la vitesse de glissement peut avoir une relation en loi de puissance avec un exposant qui atteint 1.38 au maximum.

3.7.3 D'autres types d'émulsions sur les surfaces de C_xF_y

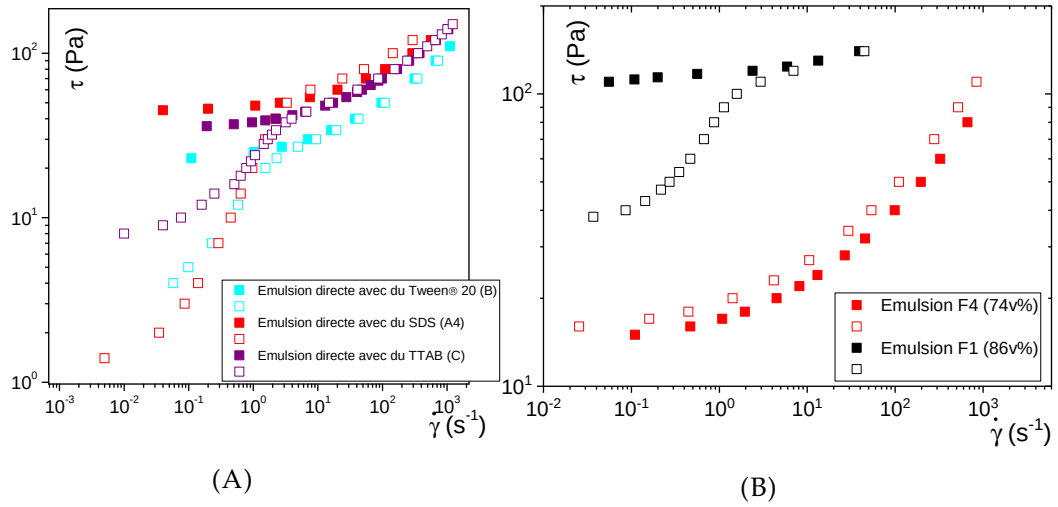


FIGURE 3.24 – Courbes d'écoulement des différentes émulsions sur la surface rugueuse (symboles pleins) et les surfaces revêtues de C_xF_y (symboles vides); leur nom sur les tables 2.2 et 2.3 de la section 2.1.1 du chapitre 2 est indiquée dans les légendes. (A) Courbes d'écoulement des émulsions directes avec différents tensioactifs. (B) Courbes d'écoulement des émulsions inverses avec deux concentrations différentes.

Jusqu'à présent on observe que le type de surface n'a pas d'impact sur le glissement de l'émulsion directe avec du SDS, il est néanmoins possible que les émulsions avec d'autres types de tensioactifs glissent différemment sur ces surfaces traitées. Supposons que les interactions électrostatiques jouent un rôle dans le glissement des émulsions sur la surface de C_xF_y , il est possible que les émulsions avec des tensioactifs de charges différentes développent des interactions électrostatiques différentes avec la surface pour créer des comportements différents en glissement. Au cas où les interactions électrostatiques ne joueraient pas de rôle, comme la couche de C_xF_y est oléophile, on peut s'attendre à un comportement de glissement différent entre l'émulsion inverse et l'émulsion directe.

Nous avons d'abord mesuré les courbes d'écoulement des émulsions directes avec différents tensioactifs (voir la section 2.1.1 du chapitre 2 sur la discussion des tensioactifs) sur des surfaces de C_xF_y . La figure 3.24A montre que le glissement est toujours présent, avec des courbes d'écoulement composées d'un régime de glissement suivi d'un régime de cisaillement. Les niveaux des contraintes seuil sont

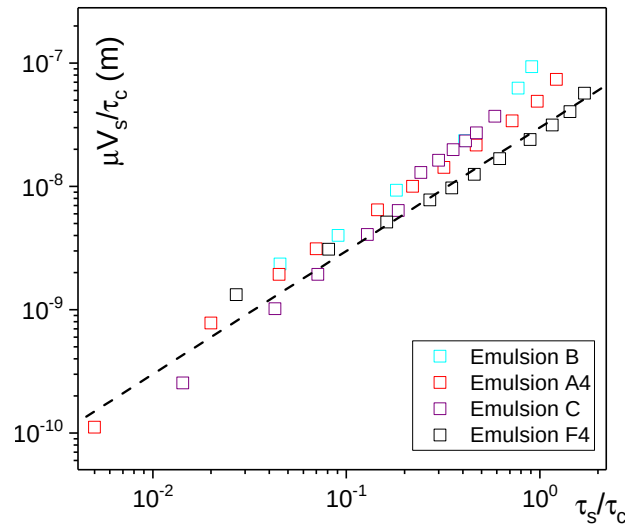


FIGURE 3.25 – Lois de glissement des émulsions sur les surfaces revêtues de C_xF_y ; la ligne pointillée de pente 1 en échelle log-log correspond au cisaillement d'un fluide newtonien d'épaisseur $\delta = 30$ nm.

respectivement 44 Pa, 35 Pa et 22 Pa et les niveaux du seuil de glissement sont respectivement 7 Pa, 3 Pa et 1 Pa pour les émulsions avec du Tween 20, SDS et TTAB. Si le rapport τ'_c/τ_c de l'émulsion directe avec du Tween 20 est beaucoup plus grand que $0.6/R = 0.024$ pour indiquer un effet de surface sur l'origine de τ'_c , le rapport pour les deux autres émulsions se situe dans le même ordre de grandeur que $0.6/R = 0.024$ et on ne peut pas conclure sur l'origine physique de leur τ'_c .

Nous avons ensuite mesuré les courbes d'écoulement des émulsions inverses sur la surface de C_xF_y . Sur la figure 3.24B, on constate que pour l'émulsion inverse à 74v% avec la contrainte seuil $\tau_c = 15$ Pa, la courbe d'écoulement sur la surface de C_xF_y est presque identique à celle sur des surfaces striées. La légère différence est probablement due soit à l'incertitude sur le gap, soit à l'impact de C_xF_y sur la structure de l'émulsion. Pour cette dernière nous n'avons pas caractérisé la différence des émulsions sur la structure avant et après les mesures au rhéomètre. La quasi-superposition des courbes d'écoulement suggère que le glissement disparaît pour l'émulsion inverse à 74v% sur cette surface. Par contre pour une émulsion plus concentrée (86v%) avec une contrainte seuil plus élevée (108 Pa), on constate de nouveau un régime de glissement présent sur la surface de C_xF_y , avec un seuil de glissement $\tau'_c = 37$ Pa. Le rapport $\tau'_c/\tau_c \approx 0.34 \geq 0.6/R$ suggère que l'origine physique de τ'_c est lié à un effet de surface, i.e., des interactions entre les éléments suspendus des émulsions et la surface de C_xF_y . On peut associer cet effet de surface à une contrainte. Quand cette contrainte est plus grande que la contrainte seuil de l'émulsion, on n'observe pas de glissement; quand elle est plus petite que la contrainte seuil de l'émulsion on observe le glissement. Notons que dans le cadre de la théorie élastohydrodynamique [78], la combinaison émulsion inverse+surface de C_xF_y correspond au régime de glissement hydrodynamique, avec la surface de C_xF_y couverte de l'huile qui est la phase continue de l'émulsion inverse, puisque la surface de C_xF_y est oléophile; cette situation est favorable au glissement. Cependant nous avons observé un glissement qui est supprimé pour des émulsions inverses peu concentrées. Nos résultats sont donc en contradiction avec les résultats de Seth et al. Sur la figure 3.24B, on observe aussi que sur la surface de C_xF_y , le seuil de glissement de l'émulsion inverse à 86v% est plus élevé que celui de l'émulsion inverse à 74v%.

Cette augmentation de τ'_c avec l'augmentation de concentration pour les émulsions inverse semble se produire non seulement sur des wafers de silicium (figure 3.20B) mais aussi sur des surfaces revêtues de C_xF_y .

Les lois de glissement déduites des courbes d'écoulements pour les différentes émulsions sur les surfaces de C_xF_y (figures 3.24) sont tracées sur la figure 3.25. On observe que pour toutes les émulsions sur la surface de C_xF_y , les lois de glissement sont très proches et suivent une droite linéaire de pente 1 en échelle log-log, ce qui confirme que leur loi de glissement peut être décrite par l'équation 3.4. L'épaisseur de la couche de glissement δ est proche de 30 nm. En conclusion, malgré l'effet de l'adhésion qui impacte la valeur de τ'_c , la loi de glissement décrite par l'équation 3.4 avec $\delta = 30$ nm semble être indépendante du revêtement en C_xF_y et des tensioactifs des émulsions directes. Pour l'émulsion inverse sur la surface de C_xF_y , τ'_c est très élevé et peut supprimer le glissement si sa contrainte seuil τ'_c est supérieure au seuil de glissement. Pour les émulsions inverses avec τ_c suffisamment important, on observe un glissement sur la surface de C_xF_y et la loi de glissement suit aussi la loi de glissement de l'équation 3.4 avec une δ qui est de l'ordre de 30 nm. On note que la même émulsion inverse sur un wafer de silicium a un δ plutôt proche de 20 nm (voir la figure 3.21B). Concernant la variation de la pente, elle est comprise entre 0.8 et 1.6.

3.7.4 Surfaces de verre et PMMA

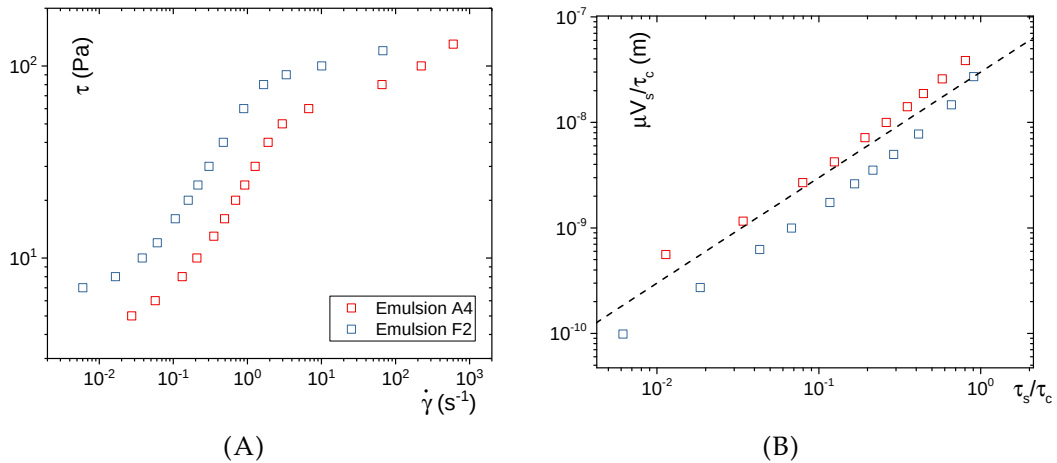


FIGURE 3.26 – (A) Courbes d'écoulement des émulsions directe (A4) et inverse (F2) sur du verre. (B) Lois de glissement; la ligne pointillée de pente 1 en échelle log-log correspond au cisaillement d'un fluide newtonien d'épaisseur $\delta = 30$ nm.

Les matériaux comme le verre et le PMMA constituent des surfaces couramment utilisées sur lesquels on fait s'écouler les fluides. En complément de la vélocimétrie par IRM qui quantifie le glissement à haute vitesse d'écoulement (voir le chapitre 5), une caractérisation au rhéomètre donnera la vitesse de glissement sur ces surfaces en régime de glissement total (i.e., le bulk reste dans son état solide et se déplace comme un bloc rigide).

Les courbes d'écoulement des émulsions directe et inverse sur du verre sont illustrées sur la figure 3.26A. On voit que quelle que soit l'émulsion les courbes d'écoulement sont composées d'un régime de glissement et d'un régime de cisaillement. Traduit en lois de glissement, les deux émulsions obéissent toutes les deux au modèle de glissement de l'équation 3.4. L'épaisseur de la couche de glissement de

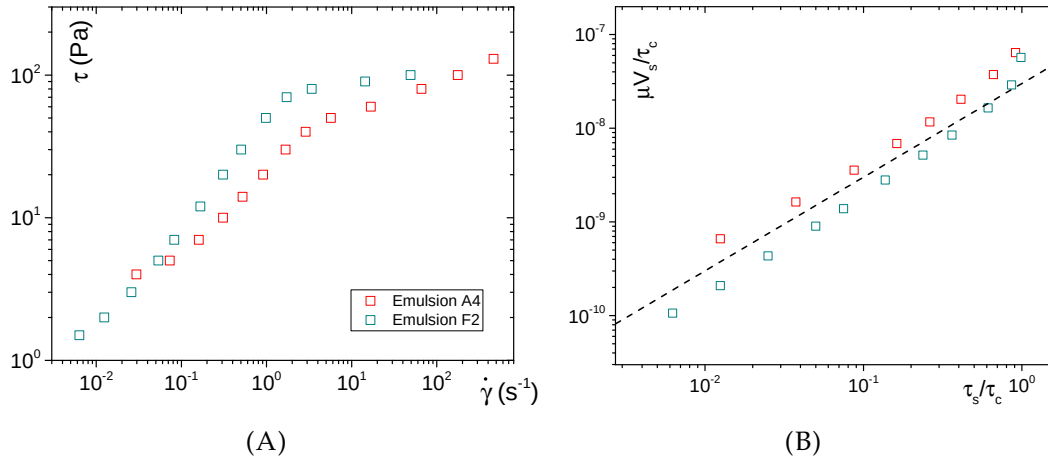


FIGURE 3.27 – (A) Courbes d'écoulement des émulsions directe (A4) et inverse (F2) sur du PMMA. (B) Lois de glissement; la ligne pointillée de pente 1 en échelle log-log correspond au cisaillement d'un fluide newtonien d'épaisseur $\delta = 30$ nm.

l'émulsion directe est plus élevée que l'émulsion inverse, mais elles restent toutes les deux proches de 30 nm. Cette différence sur les épaisseurs est cohérente avec les émulsions sur le wafer de silicium : on avait δ proche de 30 nm pour les émulsions directes et 20 nm pour les émulsions inverses quelle que soit la concentration (voir la section 3.6.2). L'émulsion directe a pour $\tau_c = 43$ Pa et $\tau'_c = 4$ Pa, tandis que l'émulsion inverse a pour $\tau_c = 82$ Pa et $\tau'_c = 7$ Pa, le rapport τ'_c / τ_c vaut respectivement 0.085 et 0.093 pour l'émulsion directe et l'émulsion inverse. La comparaison avec $0.6/R = 0.024$ ne nous permet pas de conclure sur l'origine physique du seuil de glissement car le rapport τ'_c / τ_c et $0.6/R = 0.024$ sont du même ordre de grandeur, mais on peut supposer un effet de surface sur le seuil de glissement, car ces surfaces ne sont pas aussi polies que le wafer de silicium, et la rugosité peut empêcher le glissement à petite contrainte. La figure 3.26B montre les lois de glissement déduites des courbes d'écoulement de la figure 3.26A : on observe toujours une loi linéaire de l'équation 3.4, avec δ pour l'émulsion directe qui vaut environ 30 nm et celui de l'émulsion inverse qui vaut environ 20 nm.

Ensuite, on a mesuré les courbes d'écoulement des mêmes émulsions sur du PMMA. La figure 3.27A montre que le glissement est présent sur cette surface pour les deux émulsions, avec des courbes d'écoulements composées d'un régime de glissement et d'un régime de cisaillement. Le seuil de glissement $\tau'_c = 3$ Pa pour l'émulsion directe et $\tau'_c = 1$ Pa pour l'émulsion inverse. Pour l'émulsion directe comme $\tau'_c / \tau_c \approx 0.07$ qui est au même ordre de grandeur que $0.6/R = 0.024$, on ne sait pas si τ'_c est lié à un effet de bord ou à un effet de surface. On aboutira à la même conclusion pour l'émulsion inverse sur du PMMA : le rapport $\tau'_c / \tau_c \approx 0.01$, ce qui est du même ordre de grandeur que $0.6/R$. Les lois de glissement déduites des courbes d'écoulement de la figure 3.27A sont montrées sur la figure 3.27B. On obtient encore une fois la loi de glissement 3.4, avec δ de l'émulsion directe légèrement supérieur à 30 nm, et celui des émulsions inverses inférieur à 30 nm.

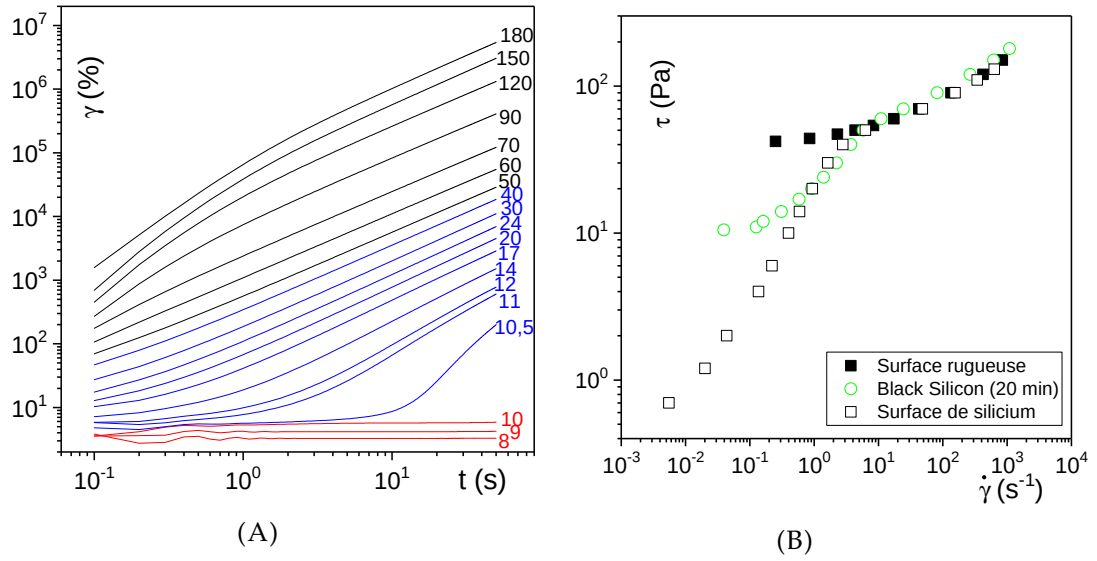


FIGURE 3.28 – (A) Courbes de fluages de l’émulsion directe avec du SDS (A4) sur une surface de Black Silicon traitée pendant 20 min de gravure; les niveaux de contrainte imposés en Pa sont indiqués dans la figure. (B) Courbe d’écoulement déduite de la figure 3.28A ainsi que celles sur une surface rugueuse et une surface lisse du wafer de silicium avec la même émulsion.

3.7.5 Surface de Black Silicon

Le Black Silicon est une surface micro-texturée, avec une rugosité qui est du même ordre de grandeur que la taille moyenne des gouttes d’émulsion (voir la section 2.1.3 du chapitre 2 sur la caractérisation du Black Silicon). Une telle surface nous permet d’apprécier l’impact des micro-rugosités sur le glissement. On constate que les courbes d’écoulement de l’émulsion A4 sur le Black Silicon ont des caractéristiques particulières. En termes de fluage la transition entre le régime solide et le régime liquide (e.g., la transition du niveau 10 Pa à 10.5 Pa sur la figure 3.28A) est très marquée, ce qui exclut des écoulements avec un gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ inférieur à $10 \times 10^{-1} s^{-1}$. De plus, le seuil de glissement τ'_c est plus grand que celui observé sur le wafer de silicium lisse, le rapport $\tau'_c / \tau_c \approx 0.23$ et il est presque 10 fois que le rapport $0.6/R = 0.024$. Cela suggère que le seuil de glissement τ'_c ici est probablement dû à un effet de surface. Pour vérifier cela nous avons mesuré les courbes d’écoulement de l’émulsion A4 avec différents diamètres de l’échantillon sur la même surface de Black Silicon (figure 3.29A). On voit que τ'_c varie entre 10 Pa et 20 Pa, mais aucune corrélation ne tend à confirmer une relation entre τ'_c et le diamètre de l’échantillon. Cela suggère que l’origine physique de τ'_c est différente de celle sur un wafer de silicium lisse et elle est probablement liée à un effet de surface. La micro-rugosité du Black Silicon peut bloquer provisoirement les gouttes de l’émulsion; une contrainte minimale est requise pour sortir ces gouttes de leur puits de potentiel et mettre les gouttes en mouvement stationnaire. Une partie de τ'_c peut encore être liée à l’effet de bord mais vu le niveau de la valeur de τ'_c par rapport à celui observé sur le wafer de silicium lisse elle serait négligeable par rapport à τ'_c . Elle peut être néanmoins grande pour de petits diamètres de l’échantillon, ce qui pourrait expliquer la valeur élevée de τ'_c pour l’échantillon de 3 cm sur la figure 3.29A. Enfin, on a calculé la vitesse de glissement de l’émulsion A4 sur le Black Silicon. La vitesse est présentée à côté de la vitesse de glissement de la même émulsion sur un wafer de silicium (voir

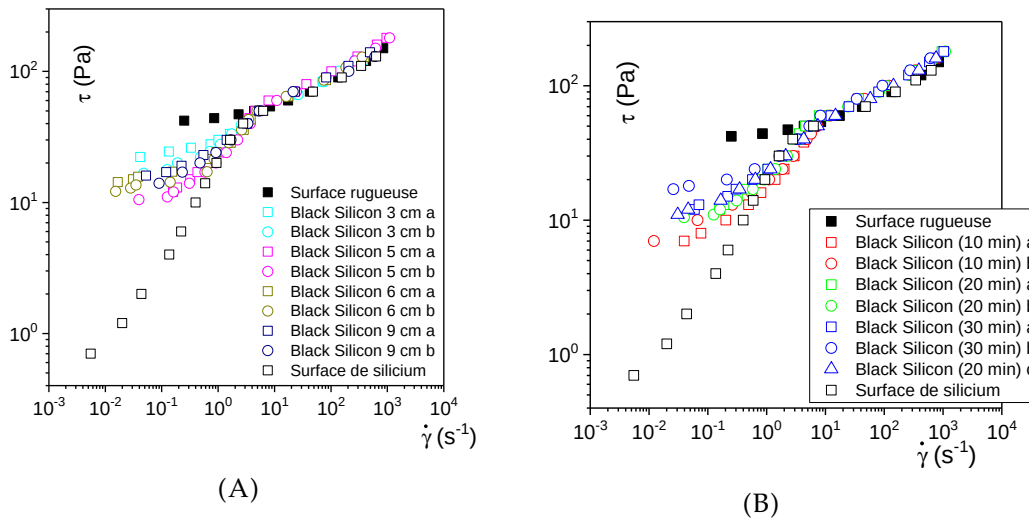


FIGURE 3.29 – (A) Courbes d'écoulement de l'émulsion directe avec du SDS (A4) sur le Black Silicon (20 min de gravure) avec différents diamètres de l'échantillon (indiqués dans la légende) après la correction en contrainte utilisée dans la section 3.4. A titre de comparaison les courbes d'écoulement avec la même émulsion sur une surface rugueuse et sur une surface lisse de silicium sont illustrées sur chaque figure. (B) Courbes d'écoulement de Emulsion A4 sur des Black Silicon à différent temps de traitement (indiqué dans la légende); les mesures sur chaque surface sont répétées plusieurs fois.

la figure 3.30). Comme la même émulsion est utilisée on choisit de représenter V_s en fonction de τ_s . On constate que pour la même contrainte, la vitesse de glissement sur Black Silicon est plus grande que celle sur un wafer de silicium (par un facteur 2 environ), mais la fonction V_s vs. τ_s suit toujours une relation presque linéaire.

Pour connaître l'effet du temps de traitement du Black Silicon sur le glissement, on a mesuré les courbes d'écoulement de l'émulsion A4 sur des Black Silicon avec 3 temps de gravures différents. La figure 3.29B montre que l'incertitude sur les courbes d'écoulement pour une surface est du même ordre de grandeur que la différence entre des surfaces différentes. L'impact du temps de gravure de Black Silicon sur le glissement n'est donc pas significatif. Ce résultat n'est pas surprenant car il a déjà été montré que ce temps de gravure (entre 10 min et 30 min) n'a pas impact sur la topologie de la surface (voir la section 2.1.3 du chapitre 2).

3.8 Impact de la force normale

La force normale qui pousse les fluides à seuil contre la paroi constitue également un paramètre susceptible d'avoir un impact sur le glissement. En effet, si la couche de glissement est maintenue par l'équilibre des différentes interactions entre les éléments en suspension et la paroi, une force extérieure supplémentaire peut détruire cet équilibre et induire un comportement de glissement différent. Lorsque le matériau est en glissement sous l'effet de la contrainte tangentielle, nous avons imposé simultanément une contrainte normale (qui est suffisamment petite pour ne pas faire écouler le matériau dans la direction verticale et faire sortir l'échantillon de l'entrefer) et on enregistre la déformation γ en fonction du temps; ensuite on répète la mesure avec la même contrainte tangentielle mais une contrainte normale

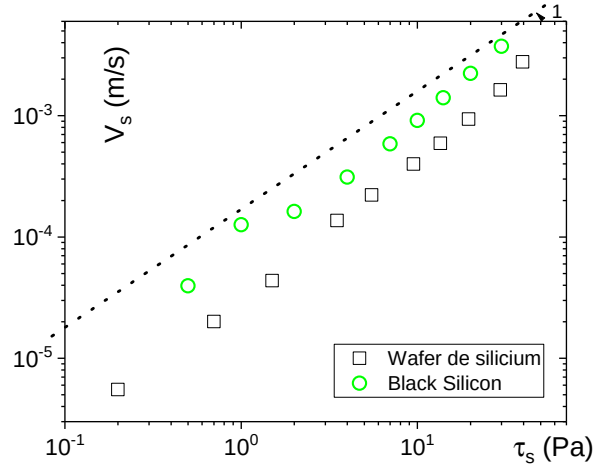


FIGURE 3.30 – Vitesse de glissement de l’émulsion A4 sur le Black Silicon et le wafer de silicium lisse en fonction de l’excès de contrainte; une ligne droite pointillée de pente 1 en échelle log-log est tracée pour guider notre analyse.

différente. La figure 3.31A montre la déformation apparente de l’émulsion dans le régime de glissement (la contrainte tangentielle est $\tau = 10$ Pa) en fonction du temps sous différentes contraintes normales qui varient de -204 Pa à 407 Pa. On observe que quelle que soit la contrainte normale, la courbe de déformation reste la même. À partir de ces courbes de déformation on calcule les gradients de vitesse apparents, et on répète la procédure pour deux autres séries de tests pour connaître la reproductibilité de l’expérience. La figure 3.31B montre les gradients de vitesse apparents $\dot{\gamma}$ en fonction de la contrainte normale τ_N imposée. On observe que pour la même série de tests, $\dot{\gamma}$ ne varie presque pas en fonction de τ_N ; il y a néanmoins une différence de $\dot{\gamma}$ entre différentes séries de mesures mais elle est probablement due à la forme de l’échantillon au bord qui présente des défauts. Le résultat ici suggère que la force normale τ_N n’a pas d’impact significatif sur le glissement.

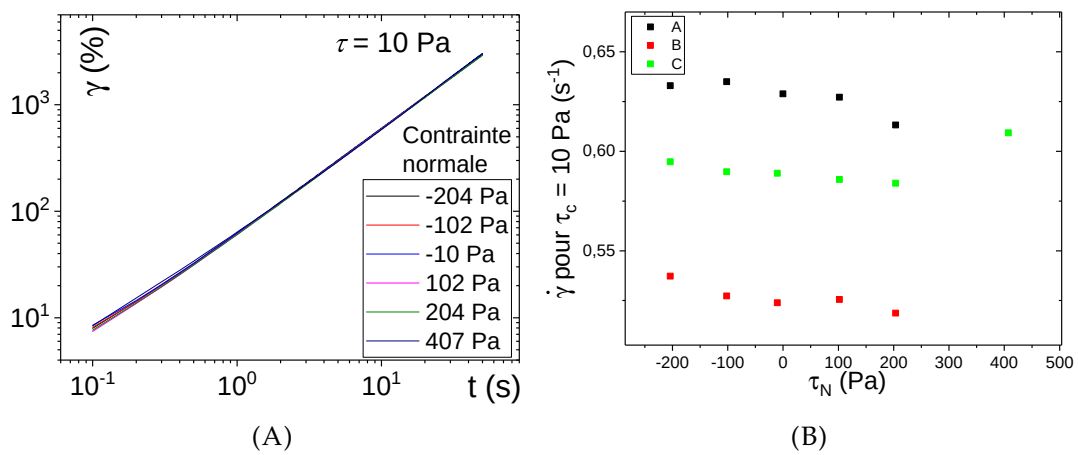


FIGURE 3.31 – (A) Déformation en fonction du temps pour l'émulsion A4 sur un wafer de silicium sous une contrainte de cisaillement de 10 Pa et différentes contraintes normales indiquées dans la légende . (B) Gradient de vitesse en fonction de la contrainte normale pour 3 séries de mesures identiques ; la contrainte tangentielle imposée est 10 Pa.

Chapitre 4

Glissement sur plan incliné

4.1 Résultats préliminaires

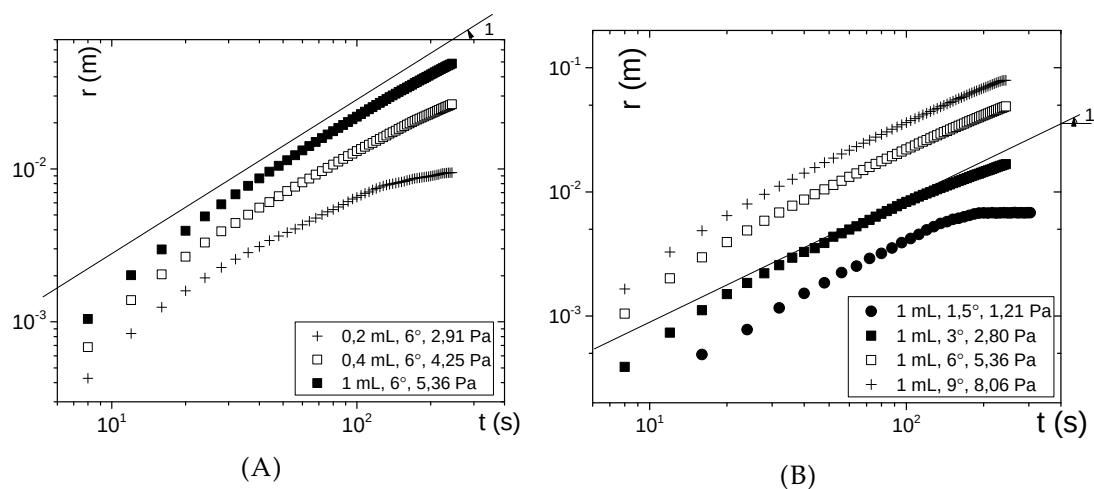


FIGURE 4.1 – (A) Position des gouttes de l'émulsion A4 en fonction du temps sur un plan incliné de wafer de silicium; chaque courbe correspond à un volume différent mais l'angle d'inclinaison reste à 6° . (B) Position des gouttes de l'émulsion A4 en fonction du temps sur un plan incliné de wafer de silicium; chaque courbe correspond à un angle d'inclinaison différent mais le volume de la goutte reste à 1 mL. Sur chaque figure une ligne droite de pente 1 en échelle log-log est tracée pour guider notre analyse.

Le glissement observé au rhéomètre est dans une géométrie confinée, c'est-à-dire que le matériau est coincé entre deux plans. Cette condition peut être favorable au glissement, e.g., la couche de glissement, déposée aux tous premiers instants, est bien préservée entre le bulk et la surface. Dans ce cas les surfaces de contact entre le matériau et les parois sont constantes. Sans cette condition de confinement, e.g., dans le cas d'une goutte d'émulsion qui glisse sur une surface libre comme illustré par la figure 3 de l'introduction, un dépôt du fluide interstitiel peut être laissé derrière la goutte. De plus, comme le glissement résulte de l'écoulement du liquide interstitiel entre deux plans (le bulk et la surface du solide), dans la condition de surface libre ce liquide ne cesse d'explorer de nouvelles surfaces quand la goutte se déplace, autrement dit on change constamment l'un des plans qui contient le liquide, ce qui pourrait induire des effets transitoires, e.g., un gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ non constant au cours du déplacement. L'expérience en plan incliné nous permettra

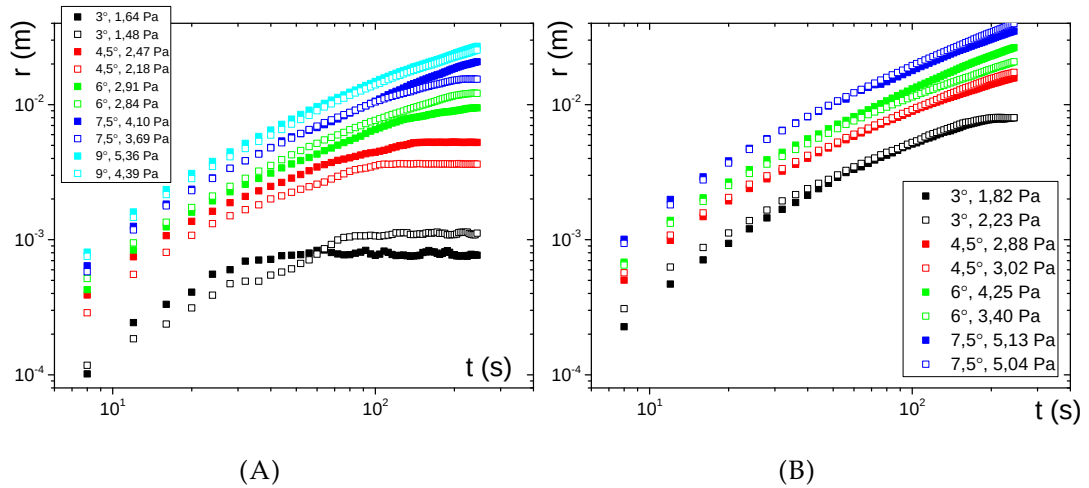


FIGURE 4.2 – Position des gouttes de l'émulsion A4 en fonction du temps sur un plan incliné de wafer de silicium pour différents angles d'inclinaison; la contrainte de cisaillement calculée en fonction de l'angle et de la surface de contact est indiquée dans la légende (l'équation B.56 à la section B.6 de l'annexe B). (A) Goutte de 0.2 mL. (B) Goutte de 0.4 mL.

également d'évaluer si le glissement décrit par l'équation 3.4 qui prédit une dépendance linéaire entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de glissement est toujours valide. Toutes ces questions nous ont amené à nous intéresser au glissement en géométrie non confinée.

Dans cette section on quantifie donc le glissement d'une goutte d'émulsion de volume contrôlé sur un plan incliné à angle d'inclinaison contrôlé. La méthode est décrite à la section 2.2.2 du chapitre 2 et la section B.6 de l'annexe B. Pour la plupart des expériences on utilise l'émulsion A4. Pendant le déplacement de la goutte le long de la paroi, on observe qu'un film extrêmement mince de liquide transparent reste derrière la goutte et disparaît très rapidement sans laisser de trace. S'il s'agissait des dépôts des émulsions, la trace devrait être non transparente (comme l'émulsion, qui contient des gouttelettes d'huiles) et avoir une épaisseur finie qui, au minimum, supérieure à une taille de gouttes. On en déduit que cette trace de liquide correspond au fluide interstitiel (eau+SDS); la disparition rapide du liquide après s'être déposé sur la surface correspond probablement à l'évaporation du fluide interstitiel. En revanche, comme déjà mentionné à la section 3.4 du chapitre 3, la goutte laisse également des dépôts adjacents le long des lignes de contact. Ceux-ci sont non transparents suggérant que cette fois-ci l'émulsion s'est bien déposée.

Les courbes typiques de déplacement de la goutte sur un wafer de silicium sont tracées sur la figure 4.1. Généralement, on observe que le déplacement est d'autant plus rapide que le volume de la goutte est grand (figure 4.1A) ou l'angle d'inclinaison est grand (figure 4.1B). Comme l'équation B.56 de la section B.6 de l'annexe B prédit que la contrainte de cisaillement est d'autant plus grande que l'angle d'inclinaison et le volume de la goutte sont grands, on déduit que la vitesse de déplacement des gouttes est d'autant plus grande que la contrainte de cisaillement est grande.

La figure 4.1 montre que pour les volumes de 0.4 mL et 1 mL et les angles de 3°, 6° et 9°, les courbes de déplacement en fonction du temps ont une pente 1 en échelle log-log, ce qui veut dire que la relation position r et temps t est linéaire en échelle linéaire. Une telle relation montre que le déplacement n'évolue pas vers un arrêt ou une accélération; elle correspond à un écoulement permanent. Comme la

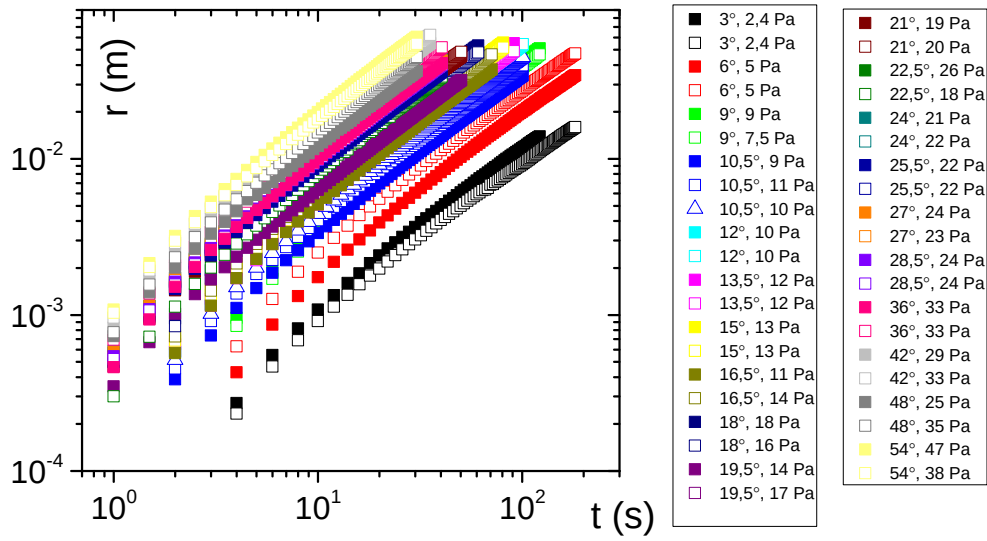


FIGURE 4.3 – Position d’une goutte de l’émulsion A4 de 1 mL en fonction du temps sur un plan incliné de wafer de silicium pour différents angles d’inclinaison.

goutte garde sa forme (état solide) et ne laisse pas de dépôt significatif derrière en se déplaçant, on considère que la goutte glisse sur la paroi inclinée. Pour les petits volumes (figure 4.1A) ou petits angles d’inclinaison (figure 4.1B) la pente de la courbe décroît au cours du temps et finalement la goutte s’arrête au bout d’un certain temps. Cette situation ressemble aux courbes de fluage des suspensions d’argile (figure 3.13B à la section 3.5.1 du chapitre 3) dans lesquelles pour des niveaux de contraintes inférieures à τ'_c la déformation atteint un plateau (e.g., vers 40 s pour le niveau de contrainte de 3 Pa). Ici le matériau n’est à priori pas thixotrope. Comme le glissement de l’émulsion directe sur un wafer de silicium lisse présente un seuil de glissement lié à un effet de bord, on pense que cet arrêt est lié à l’évolution de l’effet de bord. En effet, pour l’expérience du plan incliné, la goutte d’émulsion reste exposée à l’air, ce qui ressemble à la condition de la figure 3.9B de la section 3.4 du chapitre 3, pour laquelle on mesure τ'_c après différents temps de séchage au rhéomètre. Sur la figure 3.9B à la section 3.4 du chapitre 3, l’évolution de τ'_c peut augmenter de 0.4 Pa quand on impose un gradient de vitesse $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ (la courbe 50 s b) : une telle augmentation peut faire descendre la contrainte liée au glissement $\tau_s = \tau - \tau'_c$ à 0 si la contrainte imposée τ est proche du seuil de glissement τ'_c . En revanche, le glissement sur un plan incliné est différent que le glissement entre deux disques parallèles, et l’effet de bord ne se quantifie probablement pas de la même façon. La contrainte critique liée à l’effet de bord qui quantifie le seuil de glissement en plan incliné est donc plus difficile à déterminer qu’au rhéomètre. En effet, la friction créée par l’effet de bord durant le déplacement de la goutte agit à la périphérie de la goutte et sur une surface qui peut varier d’une expérience à l’autre ; de plus la déformation initiale de la goutte au début du déplacement (voir les discussions à la section 2.2.2 du chapitre 2 et la section B.6 de l’annexe B) peut également avoir une influence sur l’effet de bord. Par exemple quand la goutte présente une forme allongée dont la direction de la longueur est parallèle à la direction du déplacement, il est possible que le seuil de glissement τ'_c soit ce cas est différent de celui quand les deux directions sont perpendiculaires. Pour connaître l’effet de la forme de la goutte sur le seuil de glissement en plan incliné, nous avons modulé la forme de la

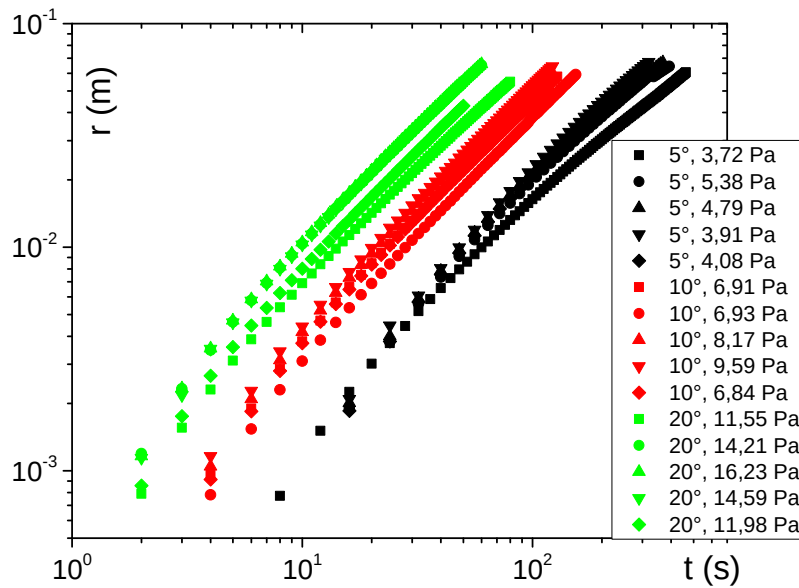


FIGURE 4.4 – Position d’une goutte d’émulsion A4 de 2 mL en fonction du temps sur un plan incliné de wafer de silicium pour différents angles d’inclinaison; l’expérience est répétée 5 fois pour chaque angle.

goutte (voir la section 2.2.2 du chapitre 2). Pour une goutte de 2 mL avec un angle d’inclinaison de 10° , aucune influence sur les courbes de déplacement n’est observée. Pour mieux connaître l’effet de τ'_c il faut néanmoins faire diminuer le volume et l’angle d’inclinaison pour que la contrainte de cisaillement τ soit du même ordre de grandeur que τ'_c , mais comme la précision sur le volume, l’angle d’inclinaison et la forme de la goutte n’est pas suffisante (pour le volume et l’angle on estime que la précision est de l’ordre de 10% et pour la forme on n’a pas cherché à quantifier son incertitude), on a abandonné cette idée.

On a enregistré les déplacements à différents angles d’inclinaison pour 4 volumes de goutte différents (les figure 4.2, 4.3 et 4.4). À partir des données du déplacement on calcule la vitesse de glissement en écoulement permanent, qui est la pente moyenne en échelle linéaire pour chaque courbe, et on la représente en fonction de la contrainte de cisaillement sur la figure 4.5. Sur cette figure on représente simplement la vitesse de glissement en fonction de la contrainte de cisaillement totale sans chercher à extraire le seuil de glissement qu’on n’a pas déterminé. Les données obtenues sur plan incliné suivent toujours une droite de pente 1 en échelle log-log, et sont similaires aux résultats obtenus avec le rhéomètre. Ce résultat suggère qu’on a le même processus physique de glissement en condition confinée qu’en condition non-confinée.

L’expérience de glissement sur un plan incliné montre que, contrairement au rhéomètre, quand une goutte glisse sur un plan incliné, la goutte entre en contact avec de nouvelles surfaces en permanence; si le glissement était simplement le cisaillement homogène d’une couche de liquide avec une épaisseur donnée, l’échantillon aurait laissé une demi-épaisseur de cette couche derrière lui après avoir déplacé d’une distance égale à sa taille. Ce raisonnement semble être cohérent avec notre observation sur le mince film de liquide laissé derrière la goutte qui s’évapore très vite. Il implique que la couche de glissement est probablement alimentée en permanence en liquide durant le déplacement de la goutte. Pour une expérience

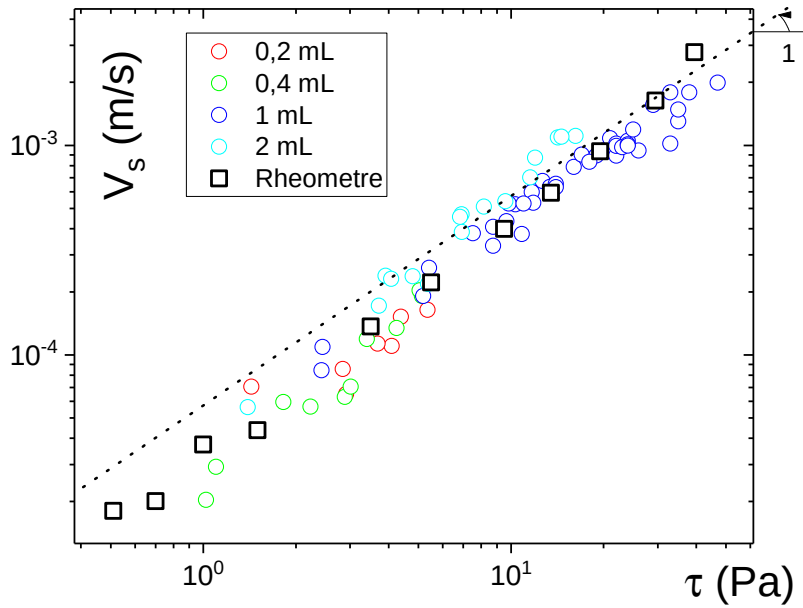


FIGURE 4.5 – Vitesse de glissement de l’émulsion A4 en écoulement permanent sur un wafer de silicium incliné pour différents volumes de goutte : 0.2 mL (rouge), 0.4 mL (vert), 1 mL (bleu), 2 mL (cyan); les symboles en carrés noirs représentent la vitesse de glissement V_s en fonction de τ_s mesurée au rhéomètre; une ligne droite pointillée de pente 1 en échelle log-log est tracée pour guider notre analyse (son niveau dans le graphique ne fournit aucune information).

typique, la goutte dont la taille est de l’ordre de 1 cm se déplace d’une dizaine de cm, autrement dit la goutte devrait être capable de fournir 10 fois du volume du liquide initialement présent dans la couche de glissement. Supposons que l’épaisseur initial de la couche $\delta = 10$ nm, on trouve que le liquide fourni est de l’ordre de 0.05% en volume du liquide interstitiel total de l’émulsion. Malgré la petite quantité de ce liquide, à ce stade il n’est pas clair comment un tel processus peut avoir lieu, notamment quelle force est responsable du transport de liquide interstitiel vers la couche de glissement. Finalement on observe que certaines courbes de déplacement décroissent au cours du temps (e.g., figures 4.1 et 4.2), ce qui semble être en accord avec une légère diminution de l’épaisseur de la couche de glissement, mais cette décroissance est trop petite par rapport à la quantité qu’on attend pour un cisaillement simple de la couche.

4.2 Impact du revêtement C_xF_y

Ici on mesure le glissement d’une goutte d’émulsion directe sur un plan incliné revêtu de C_xF_y . La figure 4.6A montre la position de la goutte pour différents angles d’inclinaison. Pour un angle de 1.5° la goutte ne se déplace pas à la paroi, sans doute parce que la contrainte de cisaillement est en-dessous du seuil de glissement. En effet comme illustré par la figure 3.23B à la section 3.7 du chapitre 3, le seuil de glissement de l’émulsion directe sur une surface de C_xF_y est plus élevé que sur un wafer de silicium. Un glissement permanent apparaît à partir de 3° ; à partir de cet angle toutes les courbes de déplacement ont une pente 1 en échelle log-log. Les courbes de déplacement sur une surface de C_xF_y inclinée sont similaires à celles sur un wafer

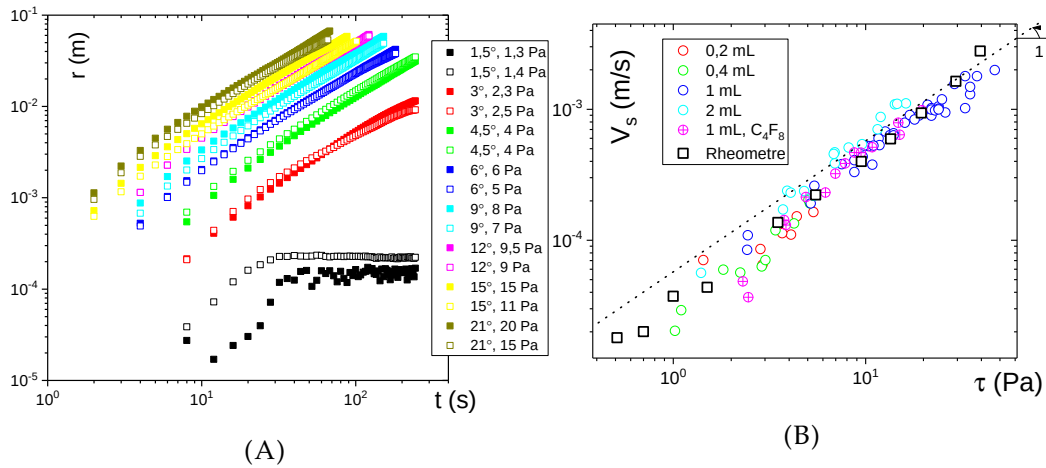


FIGURE 4.6 – (A) Position d’une goutte d’émulsion A4 (1 mL) en fonction du temps sur un plan incliné de wafer de silicium revêtu de C_xF_y (épaisseur 20 nm) pour différents angles d’inclinaison. (B) Comparaison de la vitesse de glissement de l’émulsion sur un wafer de silicium incliné (figure 4.5) avec la vitesse de glissement de l’émulsion sur la surface de C_4F_8 déduite de Figure 4.6A (cercles magentas).

de silicium. Cette similitude est confirmée par la figure 4.6B, sur laquelle la vitesse de glissement en régime permanent sur C_xF_y est montrée sur la même figure que la vitesse sur un wafer de silicium. On voit que les données de C_xF_y sont confondues avec celles du wafer de silicium pour la plupart des niveaux de contraintes. Une légère différence apparaît pour les petits niveaux de contrainte (en dessous de 4 Pa). Cette différence est probablement due au seuil de glissement que nous n’avons pas soustrait à la contrainte.

4.3 Impact de la couche d’huile

Pour mieux comprendre le processus de glissement sur plan incliné, nous avons répété ces mesures en couvrant au préalable la surface du wafer d’une couche d’huile avant de poser la goutte d’émulsion. Nous avons utilisé l’huile de dodécane (viscosité 1.34 mPa s) et l’huile de Silicone (viscosité 0.35 Pa s) qui sont toutes les deux plus visqueuses que le fluide interstitiel de l’émulsion directe (i.e., de l’eau avec une viscosité de 8.9×10^{-4} Pa s). Les positions de la goutte en fonction du temps sont représentées sur la figure 4.7A pour l’huile de dodécane et la figure 4.7B pour l’huile de Silicone. Dans les deux cas l’épaisseur de la couche d’huile ne peut être contrôlée et ne cesse d’évoluer pendant l’expérience car l’huile coule vers le bas à cause de la gravité. Cependant, cela n’affecte pas notre observation qualitative : quand la goutte d’émulsion se déplace vers le bas elle semble râcler la surface, i.e., il y a une forte déplétion d’huile derrière la goutte (voir la figure 4.7D). Il est possible que l’huile ait été complètement râclée par le déplacement de la goutte d’émulsion, ou qu’il reste une épaisseur fine d’huile après le passage de l’émulsion et que cette quantité d’huile s’évapore. On observe aussi que la vitesse de glissement de la goutte est légèrement impactée par la présence de la couche d’huile : la figure 4.7C montre que la présence d’huile fait diminuer V_s d’un rapport d’environ 2, et cette diminution est indépendante du type d’huile. On attendrait que la couche d’huile s’intercale entre la couche de glissement de la goutte d’émulsion et la surface du wafer, puisque cette couche d’huile a été posée en premier sur le wafer. Supposons que sans la couche d’huile,

l'épaisseur de la couche de glissement occupée par le fluide interstitiel de l'émulsion (eau) soit de δ . Comme les huiles sont plus visqueuses que l'eau, l'épaisseur du fluide interstitiel dans la couche de glissement ne peut que se réduire en présence d'huile sinon la vitesse de glissement aurait augmentée. Pour notre analyse on fait l'hypothèse qu'en présence d'huile, la couche d'huile occupe une épaisseur de δ_1 mais l'épaisseur totale de la couche de glissement reste toujours δ . La vitesse de glissement sans huile est V_s et elle devient $V_s/2$ en présence d'huile d'après notre observation sur la figure 4.7C. Cela nous permet d'écrire :

$$\frac{\tau}{\mu_{\text{eau}}} \times \delta = V_s \quad (4.1)$$

$$\frac{\tau}{\mu_{\text{eau}}} \times \delta_1 + \frac{\tau}{\mu_{\text{huile}}} \times (\delta - \delta_1) = \frac{V_s}{2} \quad (4.2)$$

et on obtient finalement :

$$\delta_1 = \delta \frac{2\mu_{\text{eau}} + \mu_{\text{huile}}}{2(\mu_{\text{eau}} + \mu_{\text{huile}})} \quad (4.3)$$

Avec l'huile de Silicone on a $\delta_1 = 0.5\delta$ et avec l'huile de dodécane on a $\delta_1 = 0.7\delta$. Ces résultats prédisent que l'huile devrait occuper au moins la moitié de l'épaisseur dans la couche de glissement. Une telle épaisseur de la couche d'huile (une dizaine de nm) peut s'évaporer rapidement quand elle est exposée à l'air. Il est donc possible que l'huile s'intercale entre l'émulsion et la surface. Au cas où l'émulsion râclerait la totalité de la couche d'huile sur son passage, la diminution de la vitesse pourrait alors être expliquée soit par la présence de la couche d'huile devant la goutte comme un obstacle qui empêche le déplacement de l'émulsion, soit une diminution de la couche de glissement par un effet qu'on ne connaît pas. Quel que soit le scénario les résultats de la figure 4.7C suggèrent que l'épaisseur de la couche d'huile a été considérablement réduite après le passage de la goutte d'émulsion (d'une épaisseur bien visible avant le passage, sans doute quelque dizaines de μm , à quelque dizaines de nm voire 0 après le passage), et qu'il y a une certaine attraction entre les éléments de la suspension de l'émulsion et la surface pour maintenir la couche de glissement.

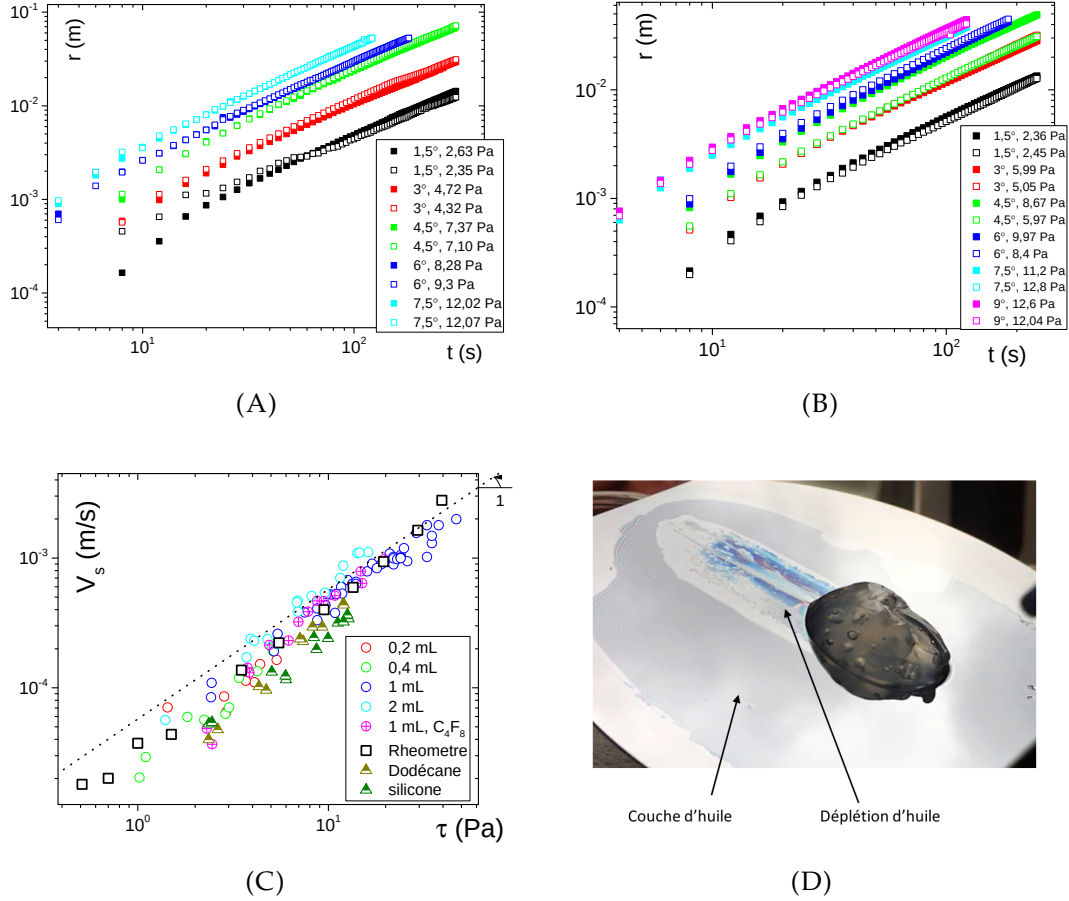


FIGURE 4.7 – (A) Position d'une goutte de l'émulsion A4 (0.4 mL) en fonction du temps sur un plan incliné de wafer de silicium couvert de l'huile de dodécane pour différents angles d'inclinaison ; la contrainte de cisaillement calculée en fonction de l'angle et de la surface de contact est indiquée dans la légende (l'équation B.56 à la section B.6 de l'annexe B). (B) Position d'une goutte de l'émulsion A4 (0.4 mL) en fonction du temps sur un plan incliné de wafer de silicium couvert de l'huile de Silicone pour différents angles d'inclinaison. (C) Comparaison de la vitesse de glissement de l'émulsion sur un wafer de silicium incliné (figure 4.5) avec la vitesse de glissement de l'émulsion A4 sur un plan incliné couvert d'huiles déduite des figures 4.7A et 4.7B. (D) Image de déplacement d'une goutte d'émulsion (E3) sur un wafer de silicium incliné couvert de l'huile de dodécane ; la couche d'huile et la zone de la déplétion d'huile sont indiquées.

4.4 Impact de la force normale

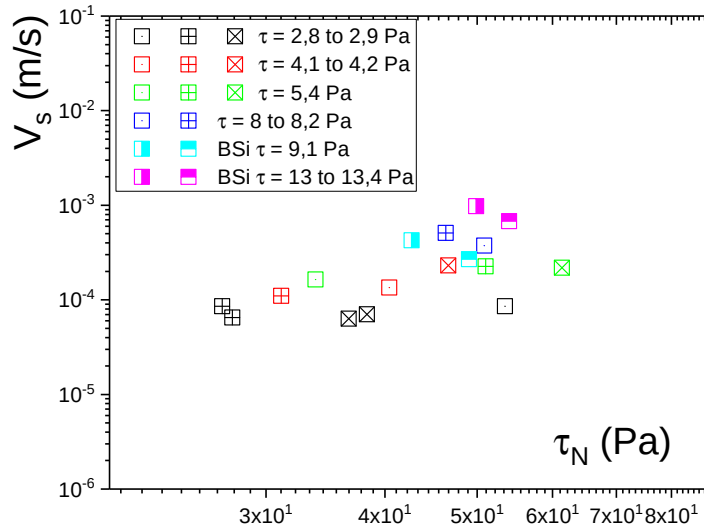


FIGURE 4.8 – Vitesse de glissement stationnaire en fonction de la contrainte normale τ_N dans le plan incliné; chaque couleur regroupe les expériences avec la même contrainte de cisaillement mais des τ_N différentes; les symboles noirs, rouges, verts et bleus représentent les expériences sur un wafer de silicium incliné tandis que les symboles magentas représentent les expériences sur Black Silicon incliné.

Dans les expériences de la section 4.1 nous avons mesuré la vitesse de glissement V_s en faisant varier l'angle d'inclinaison et le volume; chaque expérience correspond à une contrainte de cisaillement τ (d'après l'équation B.56 de la section B.6 de l'annexe B) et une contrainte normale (l'équation B.57). Pour visualiser l'impact de τ_N sur la vitesse de glissement V_s tout en gardant la même valeur de τ , nous avons sélectionné les données pour lesquelles τ est presque identique (à 0.4 Pa près) mais τ_N est différent, et on représente les résultats sur la figure 4.8. Quand on compare les données sur le wafer de silicium incliné et Black Silicon incliné respectivement, on constate que V_s augmente avec τ . Ce résultat est en accord avec nos observations au rhéomètre et en plan incliné concernant la dépendance de V_s et τ . Pour la même couleur, la différence en τ ne dépasse pas 0.4 Pa et on exclut ainsi l'effet de la contrainte tangentielle, mais la différence en τ_N atteint jusqu'à 27 Pa (quand $\tau = 5.4$ Pa). Malgré la variation significative de τ_N , la variation de V_s ne dépasse pas 10% pour la même contrainte. On en conclut que pour les expériences du plan incliné, l'impact de τ_N sur le glissement est négligeable.

Chapitre 5

Glissement au-delà du seuil

Dans cette partie on caractérise le glissement par la méthode de vélocimétrie en IRM. Avec cette méthode on est capable de mesurer la vitesse de glissement quand le bulk s'écoule. La technique est décrite à la section 2.2.4 du chapitre 2. Deux géométries d'écoulement sont utilisées : les capillaires et la cellule de Couette. Les matériaux en écoulement sont des émulsions inverses. Les émulsions directes donnent des résultats très bruités, probablement à cause de la diffusion de l'huile dans la phase continue ; cette diffusion crée un écoulement qui perturbe le signal d'acquisition. De plus on observe une déstabilisation de l'émulsion directe quand on la fait s'écouler à travers des capillaires : après le passage des capillaires, l'émulsion directe se sépare en deux phases. Cette déstabilisation est susceptible d'avoir un impact sur le glissement et donne des résultats non reproductible.

5.1 Écoulement dans des capillaires

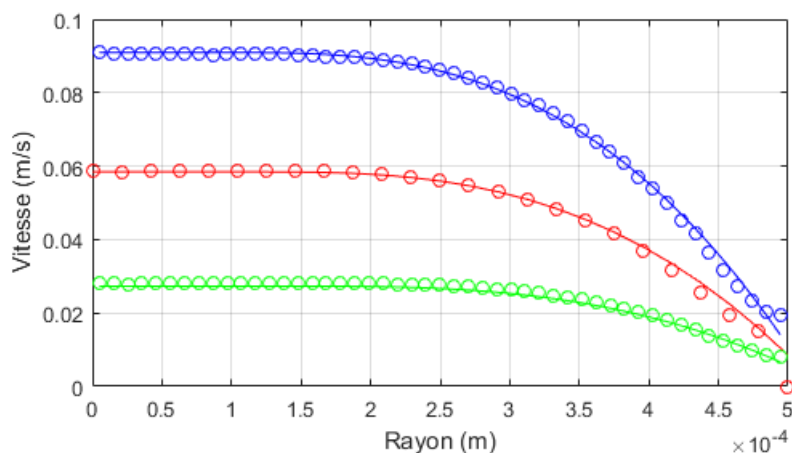


FIGURE 5.1 – Profils de vitesse moyens pour un capillaire de diamètre 1 mm) avec des débits imposés de 3 mL/min, 2 mL/min et 1 mL/min (cercles en couleur) et leur modélisation par le modèle d'Herschel Bulkley (lignes continues) avec les paramètres suivants : $V_s = 0.011 \text{ m s}^{-1}$, $\tau_c = 18.1 \text{ Pa}$, $k = 2.03$ et $n = 0.56$ pour 3 mL/min (ligne bleue), $V_s = 0.0085 \text{ m s}^{-1}$, $\tau_c = 18.2 \text{ Pa}$, $k = 2.10$ et $n = 0.56$ pour 2 mL/min (ligne rouge), $V_s = 0.0057 \text{ m s}^{-1}$, $\tau_c = 17.5 \text{ Pa}$, $k = 2.2$ et $n = 0.56$ pour 1 mL/min (ligne verte).

La figure 5.1 montre les profils de vitesse typiques obtenus dans un capillaire. On observe d'abord que plus le débit imposé est grand, plus le profil de vitesse présente des vitesses élevées. On observe aussi que quel que soit le débit, le profil est horizontal près du centre du capillaire ; quand on s'approche de la paroi le matériau

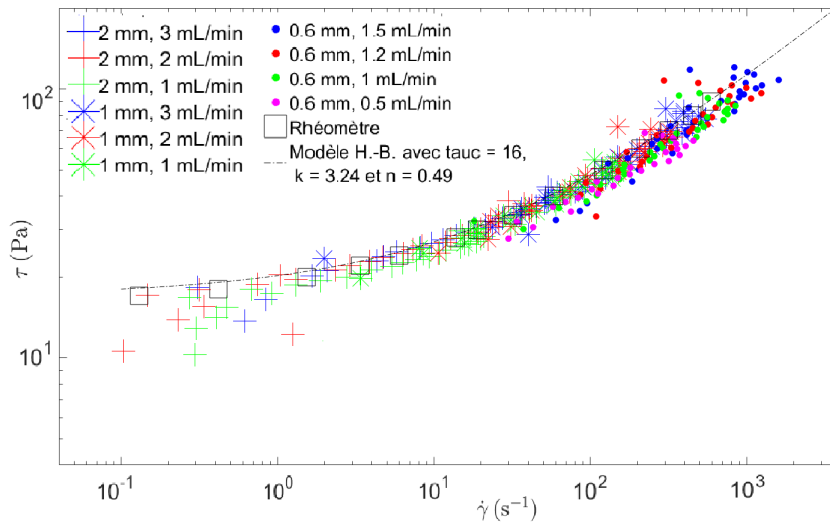


FIGURE 5.2 – Courbes d'écoulement déduites des profils de vitesse de l'émulsion F5 dans des capillaires de diamètres 2 mm, 1 mm et 0.6 mm (croix, étoiles et points) et celle mesurée au rhéomètre (carrés noirs) : la ligne pointillée correspond à la modélisation de la courbe d'écoulement du rhéomètre avec le modèle d'Herschel-Bulkley.

est de plus en plus cisailé. Cette variation est en accord avec l'augmentation de la contrainte près de la paroi, alors que proche du centre la contrainte est inférieure à τ_c , d'où une région non cisailée du matériau. À partir du modèle d'Herschel-Bulkley, on calcule le profil de vitesse théorique dans la section du capillaire (le calcul est détaillé à la section B.5 de l'annexe B), et on ajuste le profil théorique au profil moyen expérimental en faisant varier les paramètres du modèle (voir la figure 5.1). Cette procédure, déjà utilisée dans un capillaire de section rectangulaire [124] et dans une cellule Couette de large gap [125], permet d'obtenir la loi de comportement du matériau à partir des profils de vitesse expérimentaux. Sur la figure 5.1 les paramètres du modèle d'Herschel Bulkley sont affichés dans le texte sous la figure. On ajuste les paramètres du modèle tels que V_s , τ_c , k et n pour que les profils théoriques modélisent au mieux les profils expérimentaux. Les valeurs finales des paramètres déterminent la loi de comportement du matériau. On observe que quand le profil de vitesse varie en fonction du débit, τ_c et k fluctuent mais la variation ne dépasse pas plus de 10%; n reste fixe quel que soit le débit. Le fait d'avoir des paramètres qui ne varient pas d'un débit à un autre est normal puisque dans la gamme de débit considéré les paramètres du modèle qui décrit le comportement du matériau ne doivent pas dépendre de l'écoulement du matériau, seuls les variables du modèle telles que le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ et la contrainte τ varient.

Il existe une deuxième méthode qui permet d'obtenir les paramètres de la loi de comportement à partir des profils de vitesse. Les pentes locales des profils de vitesse nous renseignent sur les gradients de vitesse locaux $\dot{\gamma}$; en même temps on mesure la perte de charge dans le capillaire associées à chaque profil pour connaître la contrainte locale liée à chaque gradient de vitesse local (l'équation B.44 à la section B.5 de l'annexe B). On peut maintenant reconstituer la courbe d'écoulement (contrainte vs. gradient de vitesse) et la comparer à celle mesurée au rhéomètre (voir la figure 5.2). L'ensemble des données obtenues dans différents capillaires et leur modélisation sont illustrées à la section D.1 de l'annexe D. Sur la figure 5.2 on voit que la plupart des données proviennent des analyses des profils de vitesse en IRM

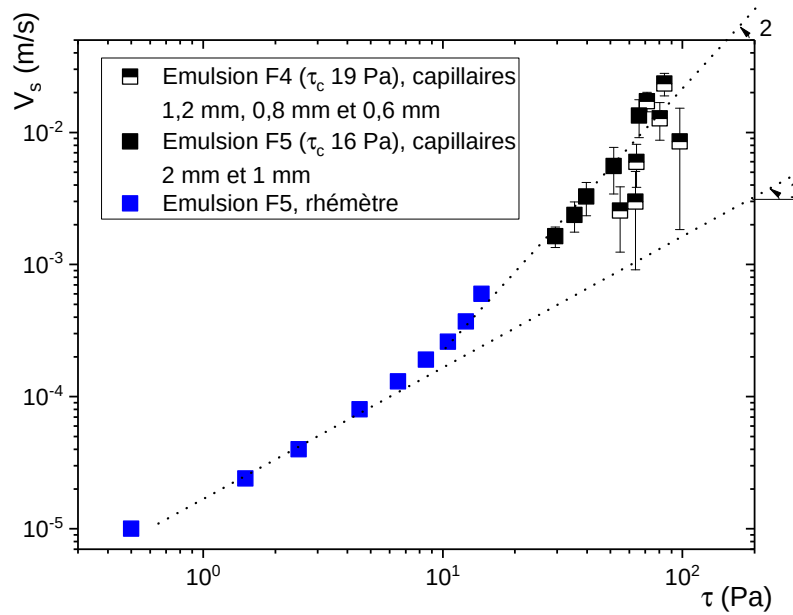


FIGURE 5.3 – Vitesse de glissement déduite des profils de vitesse en capillaires (symboles noirs) et celle déduite du rhéomètre (symboles bleus) en fonction de la contrainte; lignes droites pointillées de pente 1 et 2 en échelle log-log sont tracées pour guider notre analyse; les émulsions inverses utilisées avec leur appellation sur la table 2.2 à la section 2.1.1 du chapitre 2 ainsi que leur contrainte seuil τ_c approximative sont indiquées dans la légende.

se superposent avec la courbe d'écoulement du rhéomètre. Cela confirme la pertinence des profils de vitesse mesurés dans les capillaires en IRM. Quand on modélise la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre (ou le nuage de points calculés à partir des profils de vitesse, puisque les deux séries de données se superposent) avec le modèle d'Herschel-Bulkley, on trouve que quand $\tau_c = 16$ Pa, $k = 3.24$ et $n = 0.49$, le modèle représente bien l'ensemble des points expérimentaux. Sur la figure 5.2 on observe que certains points de l'IRM sont loins de la courbe d'écoulement, surtout pour les petits gradients de vitesse quand $\dot{\gamma} \leq 1$ s⁻¹. Comme les valeurs de $\dot{\gamma}$ dans cet intervalle sont calculées à partir des profils de vitesse et dans la région de la zone cisailée au petit rayon, i.e., proche de la zone de plug flow, la pente du profil de vitesse est petite et très sensible aux bruits de mesures. Au contraire, dans la zone de cisaillement proche de la paroi où la pente des profils est grande (ce qui correspond aux grandes valeurs du gradient de vitesse), le bruit des mesures n'affectent plus beaucoup la valeur de la pente et le nuage de points aux grandes valeurs de $\dot{\gamma}$ est moins bruité qu'aux petites valeurs.

Pour conclure sur la détermination de la loi de comportement, nous disposons de deux méthodes : (i) à partir du modèle d'Herschel Bulkley qui modélise une relation entre la contrainte τ et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$, on calcule son profil de vitesse théorique dans un capillaire puis ajuster les paramètres du modèle pour que les profils théoriques modélisent au mieux les profils expérimentaux; (ii) tracer la contrainte locale calculée à partir du rayon des capillaires et la mesure de perte de charge en fonction des gradients de vitesse calculés à partir des profils de vitesse expérimentaux pour obtenir une courbe d'écoulement expérimentale en nuage de points, puis modéliser le nuage de point avec le modèle d'Herschel-Bulkley. Comme on se focalise sur le glissement de l'émulsion à la paroi, nous n'avons pas cherché à explorer

le sujet de la modélisation des profils de vitesse dans le bulk. Pour mesurer la vitesse de glissement V_s , nous avons mesuré l'intersection des profils de vitesse avec la paroi des capillaires ; la contrainte associée est calculée avec le modèle d'Herschel Bulkley dont les paramètres sont déterminés à partir de la courbe d'écoulement mesuré au rhéomètre en tenant compte de la valeur de la pente locale des profils de vitesse proches de la paroi.

Les valeurs de la vitesse de glissement V_s et la contrainte τ obtenues pour tous les profils sont illustrées sur la figure 5.3¹. Les données pour différents diamètres du capillaire sont dispersées mais restent cohérentes : V_s augmente avec τ . Pour les données du rhéomètre et à l'approche de τ_c , la relation entre V_s et τ semble tendre vers une dépendance en loi de puissance dont l'exposant sur la contrainte est supérieur à 1 ; grâce aux données fournies par l'IRM ici, on constate que cette dépendance semble être prolongée au-delà de τ_c . Les barres d'erreurs présentés ici sont liés à l'estimation de la vitesse de glissement V_s à la paroi : comme la position de la paroi varie à un pixel près proche du mur, on pourrait avoir une incertitude sur V_s . Nous n'avons pas pris en compte la dispersion des points proches de la paroi illustrée sur les figures 2.18B et 2.19B qui donne des barres d'erreurs beaucoup plus large que les barres d'erreurs illustrés sur la figure 5.3. Compte tenu de diverses sources d'erreurs de l'IRM pour l'écoulement en capillaire, il paraît nécessaire de valider cette observation avec une autre géométrie d'écoulement.

5.2 Écoulement dans une cellule de Couette

On a mesuré les profils de vitesse dans une cellule Couette. Dans cette configuration on utilise un cylindre en PMMA avec une surface lisse en rotation dans une cellule en verre qui constitue la surface extérieure de la cellule Couette. Une description détaillée sur la géométrie et la procédure de l'obtention des profils sont décrites à la section 2.2.4 du chapitre 2. Sur la figure 5.4, on observe que pour des vitesses de rotation suffisamment lentes ($\leq 0.3 \text{ cm s}^{-1}$), on n'observe aucun cisaillement le long du profil : les vitesses d'écoulement le long des deux parois sont presque identiques. La variation des profils de vitesse pour les petites vitesses imposées est probablement liée aux bruits de mesures RMN. Quand on augmente la vitesse imposée, l'évolution des profils de vitesse en fonction du gap devient différente : il y a une région cisailée proche de la paroi intérieure (voir par exemple les profils de vitesse de 4 mm s^{-1} à 7 mm s^{-1}) ; la taille de cette région augmente quand on continue à augmenter la vitesse imposée, et la région non cisailée disparaît petit à petit. Il y a toujours un glissement présent à la paroi extérieur dont la valeur est indiquée par l'intersection des profils à la paroi. La vitesse de glissement à la paroi intérieure est calculée en soustrayant l'intersection des profils (en calant une droite sur au moins 3 points proches de la paroi) à la paroi intérieure ($r = (975 \pm 25) \mu\text{m}$) de la valeur de la vitesse imposée.

Maintenant on peut comparer la vitesse de glissement observée dans la cellule de Couette en fonction de la contrainte de cisaillement grâce aux mesures en IRM et celle déduite du rhéomètre dans le régime de glissement. Pour obtenir la contrainte de cisaillement associée à la vitesse de glissement mesurée en IRM, on mesure d'abord la courbe d'écoulement de l'émulsion au rhéomètre pour obtenir sa loi de comportement. La contrainte associée à la vitesse de glissement sur la paroi intérieure en

1. On n'a considéré ici que les données de l'émulsion F4 sur les capillaires de 1.2 mm, 0.8 mm et 0.6 mm et celles de l'émulsion F5 sur les capillaires de 2 mm et 1 mm car les autres données sont trop bruitées ; l'ensemble des profils de vitesse se trouvent à la section D.1 de l'annexe D.

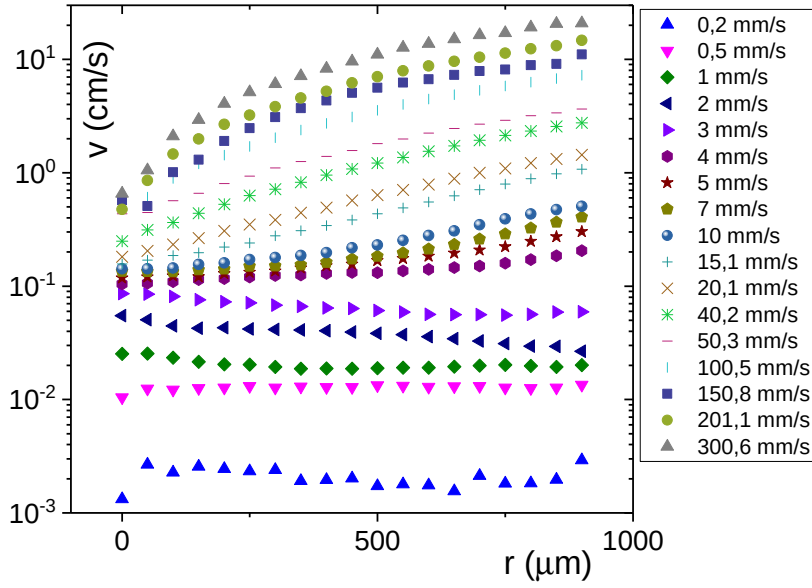


FIGURE 5.4 – Profils de vitesse d’une émulsion inverse à 82v% (l’émulsion F2, $\tau_c \approx 82$ Pa) dans une cellule Couette; la surface du cylindre en PMMA qui est celle du cylindre intérieur en rotation se trouve à la position $r = (975 \pm 25) \mu\text{m}$ et la paroi extérieure en verre se trouve à $r = 0 \mu\text{m}$; l’abscisse représente la distance à la paroi du cylindre extérieur; la vitesse imposée par le cylindre intérieur est indiquée dans la légende.

PMMA est calculée à partir de la pente des profils proche de la paroi (qui donne le gradient de vitesse); la contrainte est ensuite obtenue en appliquant la loi de comportement. Connaissant la relation entre la contrainte de cisaillement sur la paroi intérieure et celle sur la paroi extérieure pour une cellule Couette (section B.4 de l’annexe B), la contrainte de cisaillement associée à la vitesse de glissement sur la paroi extérieure en verre est obtenue à partir de celle sur la paroi intérieure. On constate d’abord que, que ce soit les données du rhéomètre ou les données mesurées par IRM, il n’y a pas de différence majeure sur la loi de glissement entre une surface du PMMA et une surface du verre mesurée au rhéomètre. De plus, les vitesses de glissement mesurées par les deux techniques dans le régime de glissement ($\dot{\gamma}$ entre environ 15 Pa et 70 Pa) sont presque superposées. Dans ce régime la dépendance entre V_s et τ est toujours linéaire. À l’approche de τ_c (≈ 82 Pa), V_s commence à augmenter rapidement et finalement semble dépendre de τ avec une loi de puissance dont l’exposant est supérieur à 1 (voire supérieur à 2). Cela confirme le changement de régime, i.e., loi linéaire vers une loi de puissance avec un exposant sur la contrainte proche de 2, entre V_s et τ observée à la fin du régime de glissement et les résultats observés dans des capillaires, et suggère un changement de processus de glissement quand le bulk du matériau est cisailé.

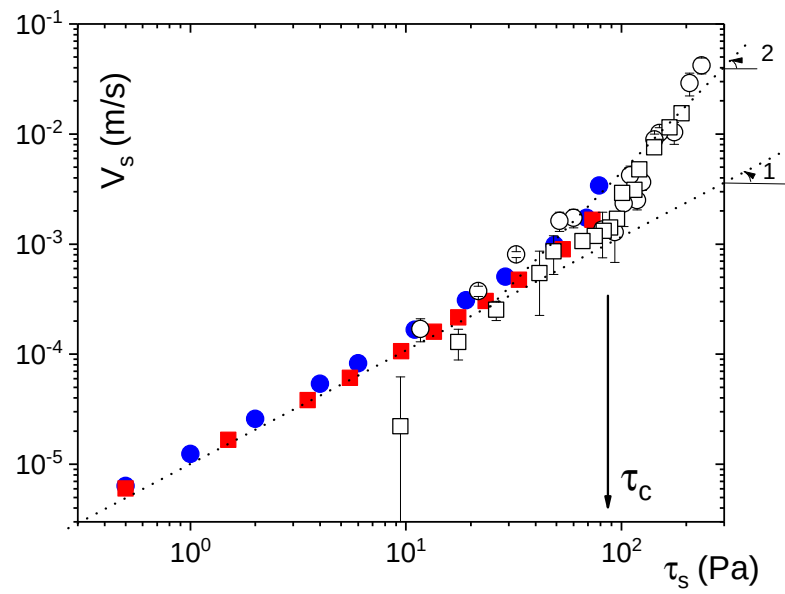
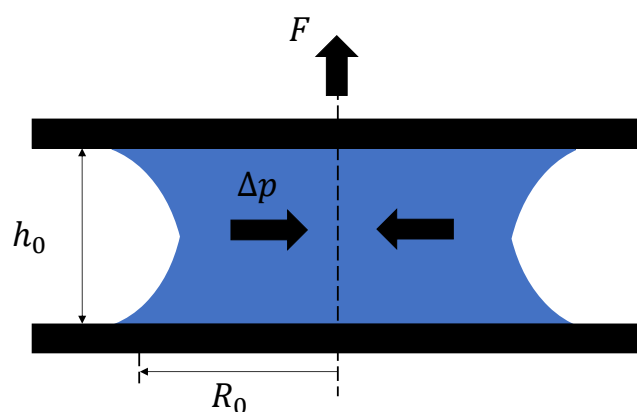


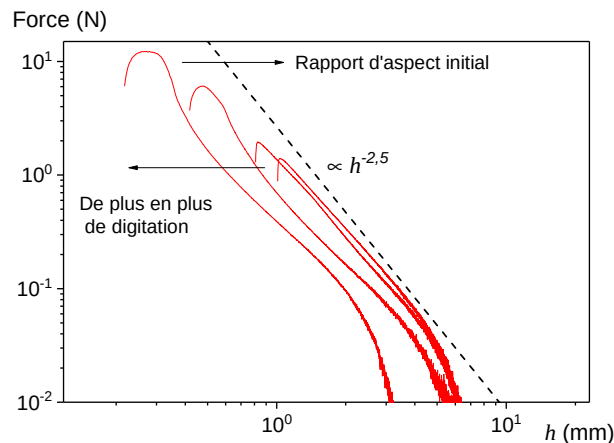
FIGURE 5.5 – Vitesse de glissement déduite des profils de vitesse sur la figure 5.4 (symboles ouvert) sur le cylindre du PMMA (cercles) et la paroi en verre (carrés) et V_s déduite des mesures au rhéomètre (symboles pleins, $\tau_c \approx 82$ Pa) sur une surface de PMMA (carrés) et verre (disques); lignes droites pointillées de pente 1 et 2 en échelle log-log sont tracées pour guider notre analyse.

Chapitre 6

Élongation



(A)



(B)

(C)

FIGURE 6.1 – (A) Schéma du test de traction; les flèches indiquent la direction des mouvements de la plaque et celle de l'écoulement du matériau. (B) Force vs. gap pour des tests de traction de l'émulsion directe (82v%, 3 mL) avec des surfaces rugueuses et différents rapports d'aspect initiaux (qui ne correspondent pas forcément à ceux des figures 1.31); la vitesse de traction est maintenue à 0.01 mm s^{-1} ; la ligne pointillée est la courbe théorique (équations E.3 et E.4 de l'annexe E).

6.1 Résultats de base

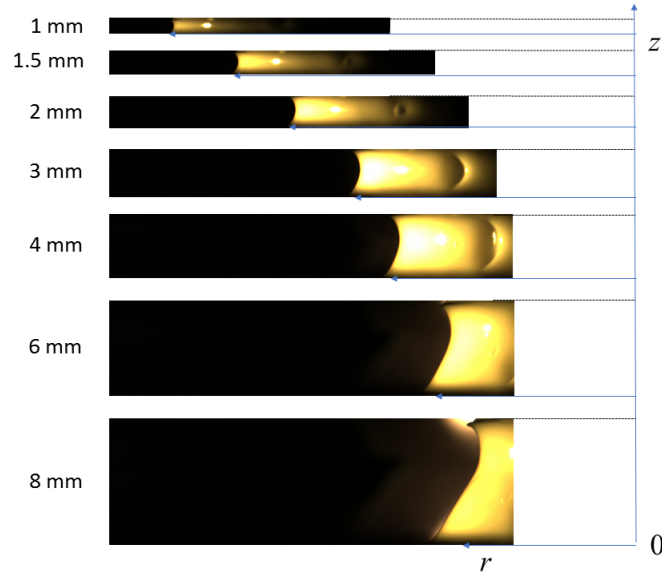


FIGURE 6.2 – Images successives à différents gaps de l’émulsion directe (émulsion A4, 3 mL) avec des wafer de silicium pendant un test de traction; dans ces images on ne montre qu’un côté (par rapport à l’axe central vertical tracé en bleu) de l’échantillon; la région entre l’échantillon dans la figure (apparaît en jaune) et l’axe est remplie d’échantillon; le rayon de l’échantillon est représenté en lignes bleues horizontales.

A la section 1.3, nous avons proposé de mesurer le glissement pendant l’élongation du bulk. Pour induire un écoulement d’élongation, on peut commencer par appliquer la méthode de G. McKinley et S. Sridhar [88] décrite par la figure 1.29 à la section 1.3 du chapitre 1 à un échantillon d’émulsion. L’échantillon est contenu entre deux plaques parallèles, ensuite on soulève doucement la plaque supérieure pour éloigner les deux plaques à une vitesse constante tout en mesurant la force normale ressentie par la surface supérieure. La figure 6.1B illustre la variation des forces mesurée sur la plaque supérieure pour différents rapports d’aspect initiaux h_0/R_0 . Partant du petit gap, on observe d’abord une augmentation de la force, indiquant la déformation élastique de l’émulsion. En effet quand on allonge l’émulsion dans son régime solide (ou élastique) le matériau développe une force de rappel proportionnelle à la déformation pour résister à la déformation. Ensuite la force se met à décroître. Cette diminution résulte de l’écoulement radial de l’émulsion entre les deux surfaces. Comme le matériau s’allonge dans la direction verticale en augmentant sa hauteur, le fluide se rassemble vers le centre de l’échantillon pour conserver son volume (voir la figure 6.1A); cet écoulement crée un gradient de pression Δp , dont l’intégration sur l’ensemble de l’interface émulsion-plaque donne la force normale mesurée. Puisque la surface totale d’intégration ne cesse de diminuer et que cette diminution n’est pas compensée par une augmentation de Δp , on enregistre une force normale qui diminue. Une analyse quantitative se trouve à la section E.1 de l’annexe E. Cette analyse prédit une variation de force en $h^{-2.5}$ (équations E.3 et E.4 de l’annexe E). Sur la figure 6.1B, on observe que plus le rapport d’aspect initial est grand, plus on s’approche de la courbe théorique qui prédit la variation en $h^{-2.5}$. Dans tous les cas, l’émulsion adhère aux surfaces et on n’observe aucun

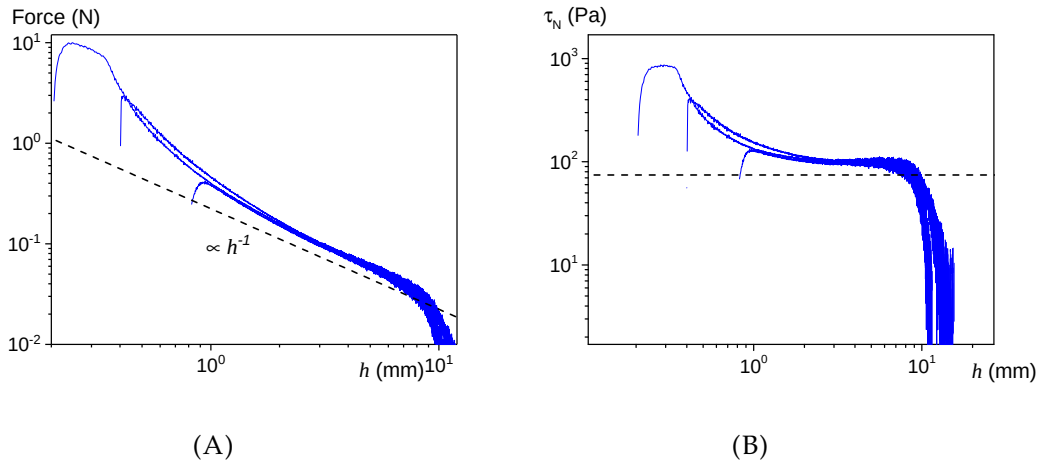


FIGURE 6.3 – Expérience de traction de l’émulsion A4, 3 mL) avec des wafers de silicium et différents rapports d’aspect initiaux ($h_0/R_0 = 0.003, 0.008$ et 0.023); la vitesse d’élongation est maintenue à 0.01 mm s^{-1} . (A) Force vs. gap; la ligne pointillée est la force théorique (l’équations 6.12 à la section 6.2. (B) Contrainte normale vs. gap; la ligne pointillée est la contrainte théorique.

glissement.

Pour supprimer ou au moins réduire considérablement le cisaillement, on peut utiliser deux plaques de wafers de silicium. Dans le chapitre 3, nous avons montré que l’émulsion glisse sur les wafers de silicium, et on peut faire déplacer le matériau comme un bloc rigide avec une contrainte en cisaillement inférieure à la contrainte seuil τ_c . D’une manière similaire à l’expérience décrite par la figure 6.1A, le matériau est initialement contenu entre ces deux surfaces, ensuite on augmente la distance entre les deux surfaces pour créer l’écoulement (voir la figure 6.2). La figure 6.2 montre que le matériau garde à peu près une forme cylindrique tout au long du processus. La courbure de sa surface latérale évolue légèrement. L’évolution de la courbure s’accompagne d’un changement sur la pression de Laplace à l’interface de l’échantillon et de l’air, mais comme l’échantillon n’est pas un fluide simple mais un fluide à seuil, dont la pression liée à l’écoulement du bulk peut l’emporter sur la pression de Laplace, une analyse quantitative est nécessaire pour connaître l’impact de la courbure sur la mesure de la force normale par la plaque supérieure. Cette analyse se trouve à la section 6.9. Aux grands gaps, le cylindre évolue vers une forme conique tronquée, avec le rayon en haut plus petit que le rayon en bas. La forme de l’échantillon suggère que la gravité joue un rôle quand on soulève la plaque supérieure. En effet, une partie de la force normale mesurée par la plaque supérieure consiste à augmenter le centre de la gravité de l’échantillon; à partir d’une hauteur donnée cette partie liée au poids de l’échantillon peut devenir significatif vis-à-vis de la force normale totale mesurée (on a fait une analyse détaillée sur l’impact de la gravité à la section 6.9). Pour un volume d’échantillon de 3 mL, la gravité devient significatif partir d’environ 8 mm. On ne considère donc pas la partie des variations de force pour des gaps au-delà de 8 mm.

La figure 6.3A montre la variation de force requise pour imposer un tel écoulement. Au début de la variation de force, la force augmente d’abord à cause de la déformation élastique du matériau à petites déformations, puis elle décroît avec l’augmentation du gap h . La décroissance est d’abord très rapide, puis petit à petit tendre à décroître en h^{-1} (vers $h = 1 \text{ mm}$). Aux larges gaps ($h \geq 8 \text{ mm}$) la force

diminue très rapidement. En même temps, sur la figure 6.2, on observe qu'à partir de 8 mm le matériau ne garde plus sa forme cylindrique mais évolue vers une forme conique. Enfin, contrairement aux courbes avec des surfaces rugueuses (figure 6.1B), la variation de la force ne dépend pas du gap initial h_0 et se trouve toujours au même niveau après la remontée due au régime élastique du matériau. Cela suggère que la déformation du matériau est la même quel que soit le point de départ. On en déduit que quel que soit l'endroit et le volume considérés au sein du matériau, la déformation reste aussi toujours la même.

Maintenant on peut analyser l'écoulement imposé par cette expérience. Négligeant les effets de la courbure au bord et la gravité, la vitesse a deux composants non nulles : la direction radiale selon r et la direction verticale selon z , i.e.,

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} v_r \\ 0 \\ v_z \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Comme le matériau se déplace suivant la direction radiale comme un bloc rigide, on a :

$$\frac{\partial v_r}{\partial z} = 0 \quad (6.2)$$

De plus, comme la déformation du matériau est la même quel que soit l'endroit considéré au sein de l'échantillon, on a en particulier la vitesse verticale v_z constante quel que soit r , i.e.,

$$\frac{\partial v_z}{\partial r} = 0 \quad (6.3)$$

En coordonnées cylindriques, le tenseur du taux de déformation $\mathbf{D}$ s'exprime alors (voir la section A.1 de l'annexe A sur le tenseur de gradient de vitesse) :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \partial v_r / \partial r & 0 & 0 \\ 0 & v_r / r & 0 \\ 0 & 0 & \partial v_z / \partial z \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

On constate que seules les composantes diagonales sont non nulles ; toutes les composantes non diagonales liées au cisaillement du fluide sont nulles. Une telle situation correspond à un écoulement d'élongation uniaxiale.

A partir des variations de force illustrées sur la figure 6.3A, en supposant une forme cylindrique parfaite tout au long du processus on peut calculer la contrainte normale en fonction du gap. Les résultats sont montrés sur la figure 6.3B. On observe que les variations de contraintes subissent d'abord une augmentation aux petits gaps, ce qui correspond à la réponse élastique du matériau pour de petites déformations (similaire à la variation des forces sur la figure 6.3A aux petits gaps). Ensuite les contraintes décroissent pour devenir constantes entre des gaps d'environ 1.5 mm et 8 mm. A partir de 8 mm les contraintes diminuent très rapidement en fonction du gap. En même temps, pour le gap $h \geq 8$ mm, compte tenu de la forme de l'échantillon illustré sur la figure 6.2 notre hypothèse sur la forme cylindrique du matériau n'est plus valide.

Sur les figures 6.3 on a tracé les variations de force et de contrainte en fonction du gap théoriques à partir du modèle d'Herschel Bulkley. Le calcul sera discuté à la section 6.3.

6.2 Impact de la vitesse

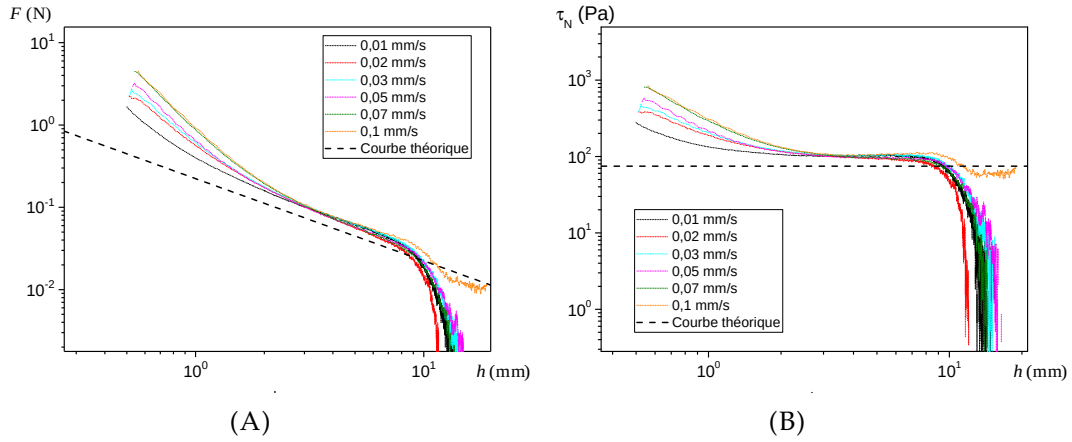


FIGURE 6.4 – Force en fonction du gap avec des wafers de silicium pendant l'élongation de 3 mL de l'émulsion A4 aux différentes vitesses de séparations imposées (indiquées dans la légende). (A) Force vs. gap; la ligne pointillée est la force théorique (équation 6.12). (B) Contrainte normale vs. gap; la ligne pointillée est la contrainte théorique.

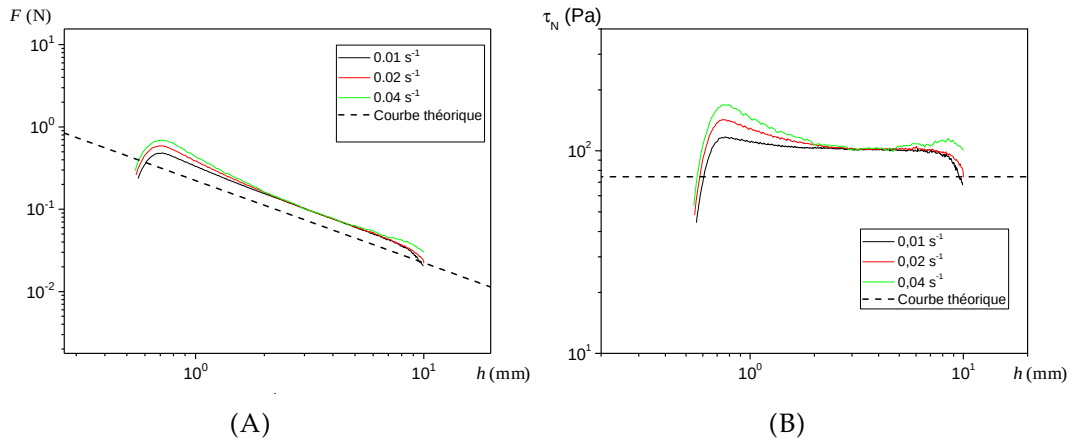


FIGURE 6.5 – Force en fonction du gap avec des wafers de silicium pendant l'élongation de 3 mL de l'émulsion A4 aux différents taux de déformations imposés (indiquées dans la légende). (A) Force vs. gap; la ligne pointillée est la force théorique (l'équations 6.12 à la section 6.3). (B) Contrainte normale vs. gap; la ligne pointillée est la contrainte théorique.

On peut maintenant mesurer l'impact de la vitesse de séparation des surfaces U sur les variations de la force normale en fonction du gap. La figure 6.4A montre les variations de force pour 6 vitesses différentes. Au petit gap ($h \approx 1$ mm), on observe toujours une déviation de la force par rapport à la décroissance en h^{-1} , et cette décroissance est d'autant plus grande que la vitesse de la séparation est grande. Mais quelle que soit la vitesse, la courbe de force finit par se superposer et rejoindre la décroissance en h^{-1} à partir de $h \approx 2$ mm. A partir de ces variations de force on a calculé les variations de contraintes normales en fonction du gap. Sur la figure 6.4B on constate que les courbes présentent une décroissance en fonction du gap; d'une

manière similaire aux variations de force, la décroissance est d'autant plus grande que la vitesse de la séparation est grande. Vers $h \approx 1$ mm les courbes atteignent un plateau. On commence à nouveau observer une décroissance rapide des contraintes pour des gaps supérieurs à 8 mm.

On a également mesuré la force de traction en imposant des taux de déformation apparents $\dot{\epsilon} = U/h$ constants. La méthode est décrite à la section 2.2.3 du chapitre 2 et à la section C.1.2 de l'annexe C. Dans cette situation la vitesse de séparation U est proportionnelle au gap h , ce qui a pour avantage d'imposer une dynamique constante à l'échantillon quel que soit son rapport d'aspect. Sur la figure 6.5A on observe que la déviation par rapport à la décroissance en h^{-1} est considérablement réduite aux petits gaps $h \approx 1$ mm; la courbe pour $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ atteint même la décroissance en h^{-1} pour $h < 1$ mm. Ensuite, quel que soit $\dot{\epsilon}$, les courbes rejoignent la même courbe commune en h^{-1} que celle pour les vitesses de séparation constantes. Notamment pour $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$, la courbe suit la décroissance en h^{-1} sur plus d'une décade de h (i.e., dans l'intervalle $h = 0.7$ mm à 7 mm). Quand on trace la contrainte normale en fonction du gap (figure 6.5B), on observe qu'après une croissance au début des courbes due à la déformation élastique de l'échantillon, les contraintes normales présentent toujours une décroissance pour de petits gaps ($h \approx 1$ mm), qui est d'autant plus grande que $\dot{\epsilon}$ est grand. Mais les courbes rejoignent très vite un plateau de contrainte. Que ce soit en vitesse imposée (figure 6.4B) ou en taux de déformation imposé (figure 6.5B), les niveaux du plateau sont toujours autour de $\tau_N = 104$ Pa. On note que la variation de F en fonction du gap et la variation de τ_N en fonction du gap sont deux représentations alternatives. Le fait d'avoir F qui décroît linéairement en fonction du gap est cohérent avec un plateau de τ_N puisque $\tau_N = F/S = Fh/\Omega$ (où S est la surface de contact entre le matériau et les plaques, et Ω est le volume de l'échantillon); si $F \sim 1/h$, Fh est constant donc τ_N est constant.

6.3 Analyse théorique

On peut maintenant comparer les données expérimentales avec un modèle d'écoulement 3D. Le modèle d'Herschel-Bulkley en 3D s'écrit :

$$\sqrt{T_{II}} < \tau_c \Leftrightarrow \mathbf{D} = 0 \quad (6.5)$$

$$\sqrt{T_{II}} > \tau_c \Rightarrow \boldsymbol{\Sigma} = -p\mathbf{I} + \tau_c \frac{\mathbf{D}}{\sqrt{-D_{II}}} + 2^n k / \left(\sqrt{-D_{II}} \right)^{1-n} (D_{II}) \mathbf{D} \quad (6.6)$$

où $\mathbf{D}$ est le tenseur du taux de déformation, $\boldsymbol{\Sigma}$ est le tenseur de contrainte, $\mathbf{I}$ est la matrice d'identité, $\mathbf{T}$ est le déviateur du tenseur de contrainte, T_{II} et D_{II} sont respectivement le second invariant du tenseur de contrainte et du tenseur du taux de déformation. Une discussion sur les tenseurs et le modèle d'Herschel-Bulkley en 3D se trouve à l'annexe A. Quand on impose un taux de déformation $\dot{\epsilon}$ constant, on impose un champ de vitesse qui peut être exprimé par un tenseur du taux de déformation :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -r\dot{\epsilon}/2 & 0 & 0 \\ 0 & -r\dot{\epsilon}/2 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

ce qui donne un second invariant :

$$D_{II} = -\frac{3\dot{\epsilon}^2}{4} \quad (6.8)$$

La contrainte théorique prédite par le modèle à partir du champ de vitesse s'écrit alors :

$$\Sigma = -p\mathbf{I} + \frac{\tau_c \dot{\epsilon}}{\sqrt{-D_{II}}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2^n k \dot{\epsilon}}{(\sqrt{-D_{II}})^{1-n}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

Comme on impose des vitesses et des taux de déformations très petits, le troisième terme à droite de l'équation 6.9 est négligeable devant le deuxième terme (une analyse quantitative se trouve à la section E.1 de l'annexe E). Le tenseur de contrainte se simplifie maintenant en :

$$\Sigma \approx -p\mathbf{I} + \frac{\tau_c}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

En même temps, le plateau supérieur impose une force verticale $\mathbf{F} = F\mathbf{e}_z$, ce qui conduit au tenseur des contraintes :

$$\Sigma_F = -p\mathbf{I} + \frac{F}{3\pi R^2} \left[\mathbf{I} + \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \right] \quad (6.11)$$

En égalisant 6.11 et 6.10 on obtient l'expression de la force mesurée par le plateau supérieur :

$$F = \sqrt{3}\pi R^2 \tau_c = \frac{\sqrt{3}\tau_c \Omega}{h} \quad (6.12)$$

où Ω est le volume de l'échantillon. Pour trouver la relation 6.12, on peut aussi égaliser la pression appliquée par la plaque supérieure et la première différence de contrainte normale (définie par l'équation A.11 à l'annexe A) du tenseur de contrainte 6.10, i.e.,

$$\frac{F}{S} = \frac{\tau_c}{\sqrt{3}} [2 - (-1)] \quad (6.13)$$

$$= \sqrt{3}\tau_c \quad (6.14)$$

où S est la surface de contact entre le matériau et la plaque supérieure. Cette expression nous dit que pour un écoulement d'élongation uniaxial, la pression minimale théorique (selon le modèle de la loi de comportement 6.6) pour faire écouler les fluides à seuil est $\sqrt{3}\tau_c$. Dans un cas d'élongation uniaxiale avec une vitesse de séparation U constante (au lieu d'imposer $\dot{\epsilon}$ constant), une analyse théorique aboutit toujours au résultat des équation 6.12 et 6.14 mais il faut décomposer le processus d'élongation en intervalles de gaps infinitésimaux; l'intervalle est suffisamment petit pour qu'on puisse supposer un $\dot{\epsilon}$ constant. On peut écrire ainsi le tenseur du taux de déformation 6.7 à chaque intervalle de gap pour obtenir finalement les équations 6.12 et 6.14. Il est toutefois possible que le troisième terme à

droite de l'équation 6.9 ne soit plus négligeable devant le deuxième terme aux petits gaps pour des valeurs de vitesse élevées. Néanmoins comme les variations de contraintes pour des valeurs de vitesse élevées (e.g., les courbes qui correspondent à $U = 0.07 \text{ mm s}^{-1}$ et 1 mm s^{-1} sur la figure 6.4B) atteignent le même plateau que les courbes qui correspondent à des vitesses faibles, on peut suggérer que cette augmentation de vitesse est suffisamment faible pour ne pas changer la valeur de la pression requise pour faire écouler le fluide. Dans notre gamme de vitesse U , la simplification faite dans l'équation 6.10 est donc toujours valable quand on impose U constante.

Sur les figures 6.3A, 6.4A et 6.5A, on a tracé la force théorique prédite par l'équation 6.12. La contrainte minimale pour faire écouler les fluides à seuil en élongation (i.e., $\sqrt{3}\tau_c$) est tracée par une ligne horizontale sur les figures 6.4B et 6.5B. On constate que les courbes expérimentales ne se superposent pas avec les courbes théoriques. Dans la zone où les courbes expérimentales sont parallèles à la courbe théorique (i.e., quand la force décroît en $1/h$ ou la contrainte suit un plateau), le rapport entre les courbes expérimentales et la courbe théorique est proche de 1.5, quel(le) que soit la vitesse de séparation et le taux de déformation imposé(e). Comme la pression normale obtenue expérimentalement dans la zone de plateau est la contrainte normale minimale nécessaire pour imposer un écoulement d'élongation uniaxiale, cette pression correspond à la contrainte seuil d'élongation. Nos résultats montrent que pour l'émulsion directe A4, la valeur expérimentale est 1.5 fois celle prédite par le modèle d'Herschel-Bulkley en 3D.

6.4 Couche de glissement

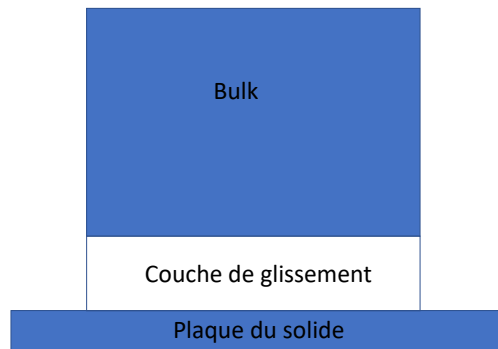


FIGURE 6.6 – Schéma de la couche de glissement en élongation.

La déviation par rapport à la décroissance en h^{-1} observée sur les figures 6.3A et 6.4A peut être due à la prédominance du terme hydrodynamique dans la loi de comportement (i.e., le troisième terme à droite de l'équation 6.9) quand le taux de déformation $\dot{\epsilon}$ devient grand. Car le taux de déformation est défini par $\dot{\epsilon} = U/h$. Pour U constant, $\dot{\epsilon}$ est d'autant plus grand que le gap h est petit. Cependant, cette déviation s'observe également sur la figure 6.5A où $\dot{\epsilon}$ reste constant quel que soit le gap. Cette déviation peut provenir d'un écoulement complexe : par exemple, dans la région où l'écoulement radial du matériau par rapport aux surfaces du solide est important, i.e., à la périphérie de l'échantillon, le cisaillement peut exister, même si dans la plupart du volume le matériau subit toujours une élongation uniaxiale. Cette

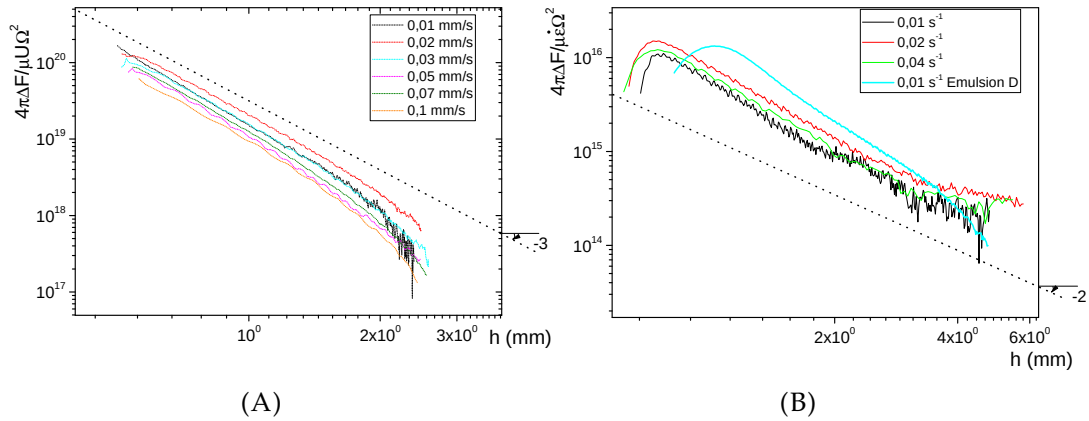


FIGURE 6.7 – Force résiduelle ΔF redimensionnée en fonction du gap h pour pour 3 mL de l'émulsion A4 (toutes les courbes sauf la courbe en cyan sur la figure 6.7B) et de l'émulsion D. (A) A vitesse de traction U constante (déduites des courbes de la figure 6.4A; une ligne pointillée de pente -3 est tracée pour guidée notre analyse. (B) A taux de déformation $\dot{\epsilon}$ constant; une ligne pointillée de pente -2 est tracée pour guidée notre analyse.

hypothèse nous conduit à analyser en détail le processus de glissement dans le cas d'élongation.

Dans l'étude du glissement en cisaillement simple, nous avons mesuré les courbes d'écoulement apparentes de l'émulsion avec le rhéomètre en régime de glissement i.e., le régime où le bulk se déplace par rapport au wafer de silicium comme un bloc rigide. Dans ce régime le gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma}$ correspond à la vitesse de glissement V_s divisée par le gap. Pour les tests de traction avec les wafers de silicium, l'échantillon se rassemble vers le centre, et il y a un déplacement de l'échantillon dans la direction radiale selon r , ce qui crée un gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma}$ dans cette direction. Pour un volume d'échantillon de 3 mL et une vitesse de traction de 0.01 mm s^{-1} , quand le gap varie de 0.5 mm à 10 mm, le gradient de vitesse apparent varie de 0.87 s^{-1} à $4.88 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Un tel intervalle de $\dot{\gamma}$ se situe bien dans le régime de glissement quand on mesure la courbe d'écoulement au rhéomètre en géométrie de disques parallèles avec un wafer de silicium comme surface inférieure (voir la figure 3.20A à la section 3.6.2 du chapitre 3 pour la courbe d'écoulement de l'émulsion directe A4). Cela suggère qu'il peut y avoir une couche de glissement d'épaisseur δ remplie de fluide interstitiel de viscosité μ (voir la figure 6.6) pendant l'écoulement d'élongation du matériau; cette couche se situe entre le bulk et la surface du solide. Grâce aux couches de glissement, l'adhérence du matériau sur les parois est considérablement réduite; malgré la perte d'adhérence les couches de glissement permettent toujours de transmettre la force normale qui induit l'écoulement d'élongation au bulk. Comme $\delta \leq R$, un écoulement de lubrification se produit dans ces couches suite au mouvement relatif des bords, i.e., la paroi du solide sur un côté et l'interface avec le bulk qui subit l'élongation de l'autre. Un tel écoulement produit un gradient de pression et la force normale résultante s'écrit (voir la section E.2 de l'annexe E pour le calcul détaillé) :

$$F = -\frac{p_R \Omega}{h} + \frac{\mu}{4\pi} \frac{\Omega^2}{h^3 \delta^2} U \quad (6.15)$$

où p_R est la pression de Laplace à la périphérie de la couche de glissement et Ω

le volume total de l'échantillon. On remarque que la force créée par l'écoulement de lubrification dans la couche de glissement exprimée par l'équation 6.15 dépend de la vitesse de séparation entre les deux plaques U . Cependant, la superposition des variations de force aux grands gaps ($h \geq 3$ mm) sur les figures 6.3A, 6.4A et 6.5A suggère que l'écoulement de lubrification dans la couche de glissement peut devenir négligeable. A partir des données sur les figure 6.4A et 6.5A, on peut alors enlever, pour chaque variation de force, un terme qui varie en h^{-1} et qui se superpose avec la force aux grands gaps (i.e., h vers 3 mm à 4 mm). La force résiduelle, exprimée par :

$$\Delta F = F + \frac{p_R \Omega}{h} = \frac{\mu}{4\pi} \frac{\Omega^2}{h^3 \delta^2} U \quad (6.16)$$

varie effectivement en $1/h^3$ sur la figure 6.7A. On note que pour calculer l'écoulement de lubrification dans la couche de glissement, on a fait l'hypothèse que l'épaisseur de la couche de glissement reste constante au cours de l'élongation. Cette hypothèse semble être valide puisque la variation théorique de la force normale créée dans la couche de glissement suit la variation de la force expérimentale. Cela suggère que le volume de liquide dans les couches de glissement ne cesse de s'ajuster pendant l'élongation pour garder une épaisseur toujours constante; cet ajustement peut être assuré par l'absorption du liquide dans la couche de glissement par le bulk quand ce dernier subit son élongation. Néanmoins, cette absorption, qui peut influencer sur l'écoulement de lubrification et l'expression de la force normale, n'a apparemment pas d'impact sur la force mesurée.

On peut exprimer la force normale créée par l'écoulement dans la couche de glissement en fonction du taux de déformation $\dot{\epsilon} = U/h$:

$$\Delta F = \frac{\mu}{4\pi} \frac{\dot{\epsilon} \Omega^2}{h^2 \delta^2} \quad (6.17)$$

dans ce cas les variations de force illustrées sur la figure 6.7B valident l'expression :

$$\frac{4\pi \Delta F}{\mu \Omega^2 \dot{\epsilon}} = \frac{1}{h^2 \delta^2} \quad (6.18)$$

déduite de l'équation 6.17. Pour connaître la variation de la force résiduelle en fonction de la viscosité du fluide interstitiel μ , nous avons tracé la force résiduelle de l'émulsion D, dont le fluide interstitiel est 14 fois plus visqueux que celle des autres émulsions. Sur la figure 6.7B, on observe que la force résiduelle de l'émulsion D reste proche de celle des autres émulsions, mais elle présente une décroissance un peu plus grande qu'en $1/h^2$. Cette décroissance rapide a deux origines possibles : (i) le glissement de l'émulsion D sur les wafers de silicium présente une adhésion sur les wafers de silicium et elle est plus forte que celle entre les wafers de silicium et les autres émulsions; à cause de l'adhésion l'émulsion est cisailée en bulk et on ne peut plus décrire l'écoulement du bulk par une élongation uniaxiale; (ii) l'épaisseur de la couche de glissement varie au cours de l'élongation; dans ce cas l'équation 6.15 basée sur une couche de glissement d'épaisseur δ constante n'est plus valide.

Cette analyse confirme l'existence d'une couche de glissement pour un écoulement en élongation uniaxiale. De plus, on est maintenant capable de déduire l'épaisseur de la couche de glissement δ . On trouve que pour l'ensemble des courbes (sauf celle de l'émulsion D), on a $\delta \approx (9 \pm 3) \mu\text{m}$. Une telle épaisseur est plusieurs ordres de grandeur au-dessus de celle trouvée dans un cisaillement simple pour les mêmes

émulsions, i.e., (30 ± 15) nm. Pour le moment on pense que le processus du glissement en élongation est différent que celui en cisaillement simple : au-delà du seuil en élongation, il est possible que les éléments de la suspension se détachent irrémédiablement de la paroi pour créer une couche de glissement beaucoup plus large qu'en cisaillement.

6.5 Impact du volume de l'échantillon

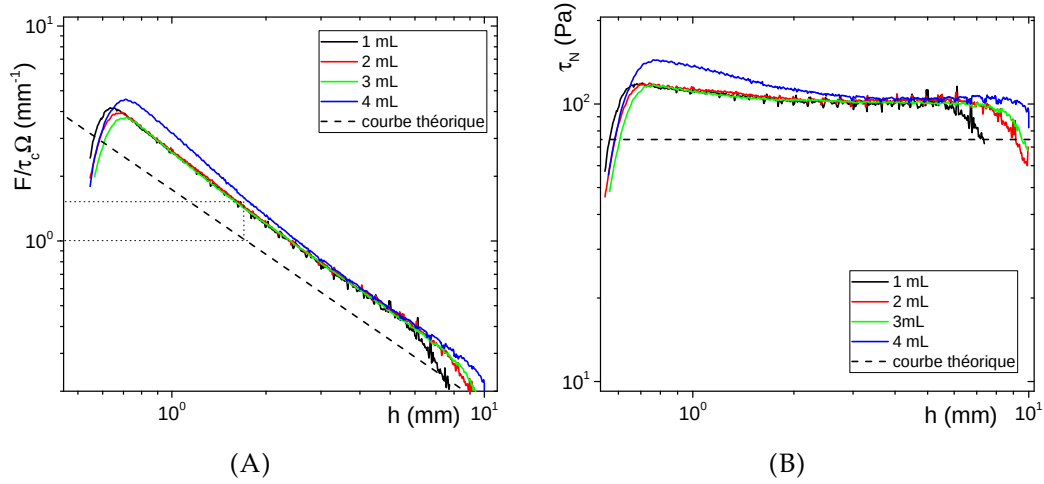


FIGURE 6.8 – L'élongation de l'émulsion A4 à $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ avec différents volumes (indiqués dans la légende). (A) Force vs. gap ; la ligne pointillée est la force théorique (l'équations 6.12 à la section 6.3) redimensionnée par la contrainte seuil de cisaillement τ_c et le volume de l'échantillon Ω . (B) Contrainte normale vs. gap ; la ligne pointillée est la contrainte théorique.

Dans cette section nous avons imposé des écoulement d'élongation uniaxiale aux différents volumes de l'échantillon. Sur la figure 6.8A on montre la variation de force redimensionnée par la contrainte seuil de l'échantillon en cisaillement simple τ_c et le volume de l'échantillon Ω . On constate que la variation de la force pour l'ensemble des courbes suit toujours la même tendance observée sur la figure 6.5A : une croissance rapide aux petits gaps due à la déformation élastique du matériau à la petite déformation, puis une décroissance en $1/h$. On observe aussi que la plupart des courbes sont superposées. Quand on trace la contrainte normale en fonction du gap en supposant un cylindre parfait tout au long de l'élongation (figure 6.8B), on observe que les courbes sont très proches. Les contraintes de 2 mL et 3 mL présentent un plateau qui dure presque un décade de gaps : de 0.7 mm à 7 mm, et se sont presque superposées sur cet intervalle de gaps. La contrainte de 1 mL se superpose aussi avec celles des 2 mL et 3 mL, mais au large gap (vers 6 mm) elle commence à diminuer. Quand l'échantillon chargé avant l'élongation présente une forme dissymétrique (au lieu d'être parfaitement cylindrique), le résultat semble être d'autant moins reproductible que le volume de l'échantillon est petit. Pour la contrainte de 4 mL, quand les gaps sont compris entre 0.7 mm et 3 mm la contrainte est supérieure à celle des autres courbes ; à partir de 3 mm sa contrainte rejoint le plateau des autres courbes. En effet la contrainte normale créée par la couche de glissement varie en $\sim \Omega^2$ (voir l'équation 6.17), alors que la contrainte normale expérimentale correspond à la contrainte seuil en élongation, qui ne doit pas dépendre du volume. C'est pourquoi quand le

volume Ω augmente, on voit une augmentation de la contrainte normale due à l'augmentation du volume de liquide cisailé dans la couche de glissement. En conclusion, le volume de l'échantillon ne semble pas avoir un impact sur la contrainte normale mesurée en élongation uniaxiale ; les effets perturbateurs proviennent probablement de l'irrégularité de la forme d'échantillon et la couche de glissement.

6.6 Impact de la concentration des émulsions

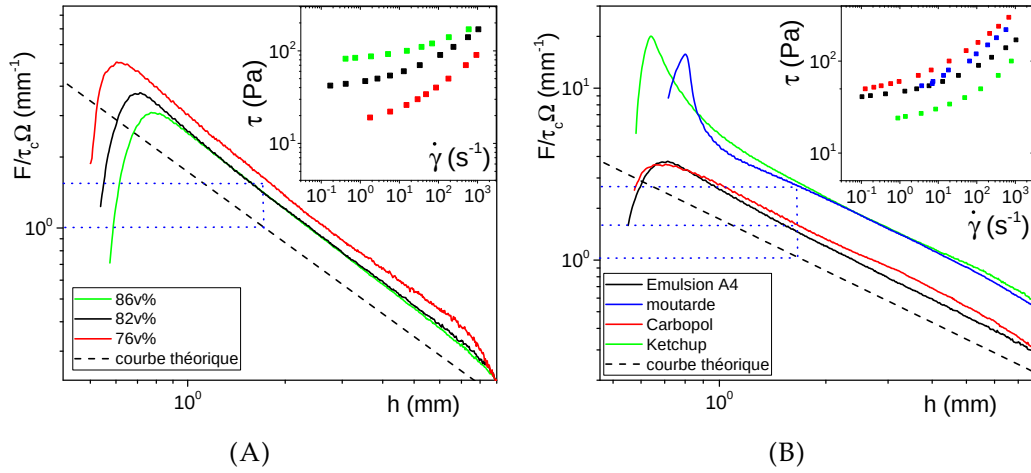


FIGURE 6.9 – Force redimensionnée par le volume de l'échantillon Ω et la contrainte seuil des matériaux τ_c à $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ en fonction du gap avec des wafers de silicium pendant l'élongation (A) des émulsions directes des différentes concentrations et (B) des différents matériaux. La ligne noire pointillée est la courbe théorique (l'équations 6.12 à la section 6.3) redimensionnée ; l'insert dans chaque figure représente les courbes d'écoulement des matériaux mesurées au rhéomètre avec des géométries rugueuses ; les lignes droites pointillées servent à apprécier le rapport de force entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques.

Nous avons mesuré la variation de force pour les émulsions de différentes concentrations à $\dot{\epsilon}$ imposé. La figure 6.9A montre que quelle que soit la concentration, la variation de force suit toujours une décroissance en $1/h$ (après la déformation élastique de l'échantillon aux petits gap). Sur la même figure on observe que dans la région où la variation des forces expérimentales décroît en $1/h$, le rapport entre les courbes expérimentales et la courbe théorique est d'environ 1.5, autrement dit le rapport entre la contrainte seuil expérimentale en élongation est 1.5 fois de celle prédite par le modèle d'Herschel-Bulkley en 3D ($\sqrt{3}\tau_c$). Ce rapport semble être légèrement plus grand pour l'émulsion à 76v% (A6). Pour cette émulsion la contrainte seuil en cisaillement est faible (entre 10 Pa et 30 Pa) et il est possible que l'effet de la tension de surface devienne important devant la contrainte seuil. En effet, pour 3 mL d'eau pure en forme cylindrique contenue entre deux plaques parallèles, la pression exercée par l'eau sur la plaque supérieure peut être estimée par :

$$\tau_N \approx \sigma \times \frac{2\pi R}{\pi R^2} \quad (6.19)$$

Pour $\sigma = 72 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ et $R = 31 \text{ mm}$ (le rayon de l'échantillon quand le gap $h = 1 \text{ mm}$), on a $\tau_N \approx 4.6 \text{ Pa}$. Ce qui représente plus de 10% de $1.5\sqrt{3}\tau_c$ pour l'émulsion directe à 76v%, pour laquelle $\tau_c = 15 \text{ Pa}$ (voir la section 6.9 pour la discussion sur la contrainte seuil et la tension de surface).

6.7 Élongation de la moutarde, du carbopol et du ketchup

Les mesures de force en élongation avec la moutarde, le carbopol et du ketchup sont montrées sur la figure 6.9B. Nous avons présenté les données à côté de la courbe de variation de force de l'émulsion directe (l'émulsion A4). On observe que le carbopol présente un comportement assez similaire par rapport à l'émulsion : la force normale croît d'abord en fonction du gap aux petit gaps à cause de la déformation élastique du matériau à petite déformation, ensuite la force décroît et suit une décroissance en $1/h$. En redimensionnant la variation de force par la contrainte seuil du matériau on observe que la variation de force du carbopol en élongation uniaxiale se superpose presque avec celle de l'émulsion directe. Pour la moutarde et le ketchup on observe aussi une croissance de force à petite déformation, ensuite les forces normales des deux matériaux diminuent avec le gap pour rejoindre une décroissance en $1/h$. On observe que ces diminutions sont beaucoup plus brusques que les émulsions et le carbopol : e.g., pour la moutarde la force est divisée par environ 3 quand le gap passe de 0.8 mm à 1 mm. La diminution de force entre la force maximale et le début de la décroissance en $1/h$ pour le ketchup ne se fait pas aux mêmes gaps que celle pour la moutarde. Cette variation de force aux petits gaps suggère que (i) on a probablement un comportement de la couche de glissement plus complexe chez la moutarde et le ketchup que chez les émulsions directes et le carbopol ; (ii) l'élasticité de la moutarde et du ketchup à petite déformation est très différente que celle des émulsions et du carbopol : il est possible que le module élastique de la moutarde et le ketchup en traction est très petit.

A partir d'environ $h = 1 \text{ mm}$ la force normale du ketchup et de la moutarde suit une décroissance en $1/h$ et se superpose presque. Leur courbe présente un rapport d'environ 2.5 par rapport à la variation de force théorique, ce qui suggère que la contrainte seuil en élongation du ketchup et de la moutarde est $2.5\sqrt{3}\tau_c$.

6.8 Élongation des émulsions inverses

Au chapitre 3 nous avons mesuré les courbes d'écoulement des émulsions inverses sur un wafer de silicium lisse. Les expériences montrent que l'épaisseur de la couche de glissement de l'émulsion inverse est légèrement inférieure à celle des émulsions directes (voir les figures 3.21B à la section 3.6.2 du chapitre 3). Quand on réalise une expérience d'élongation avec les wafers de silicium sur l'émulsion inverse, on peut s'attendre à ce que l'écoulement de lubrification dans la couche de glissement peut avoir un effet prolongé sur la variation de force normale même quand le gap devient grand. La figure 6.10A montre la variation de force normale de l'émulsion inverse en élongation avec un taux de déformation imposé à 0.01 s^{-1} . Similaire aux émulsions directes, on observe d'abord une augmentation de force normale aux petits gaps due à l'élasticité du matériau. La variation de force subit ensuite une décroissance en fonction du gap. Contrairement aux émulsions directes, on observe que la décroissance semble être plus grande qu'une décroissance en $1/h$, alors que pour une émulsion directe (e.g., la figure 6.5A), les variations de force atteignent très vite une décroissance en $1/h$. Nous avons répété les expériences sous les mêmes

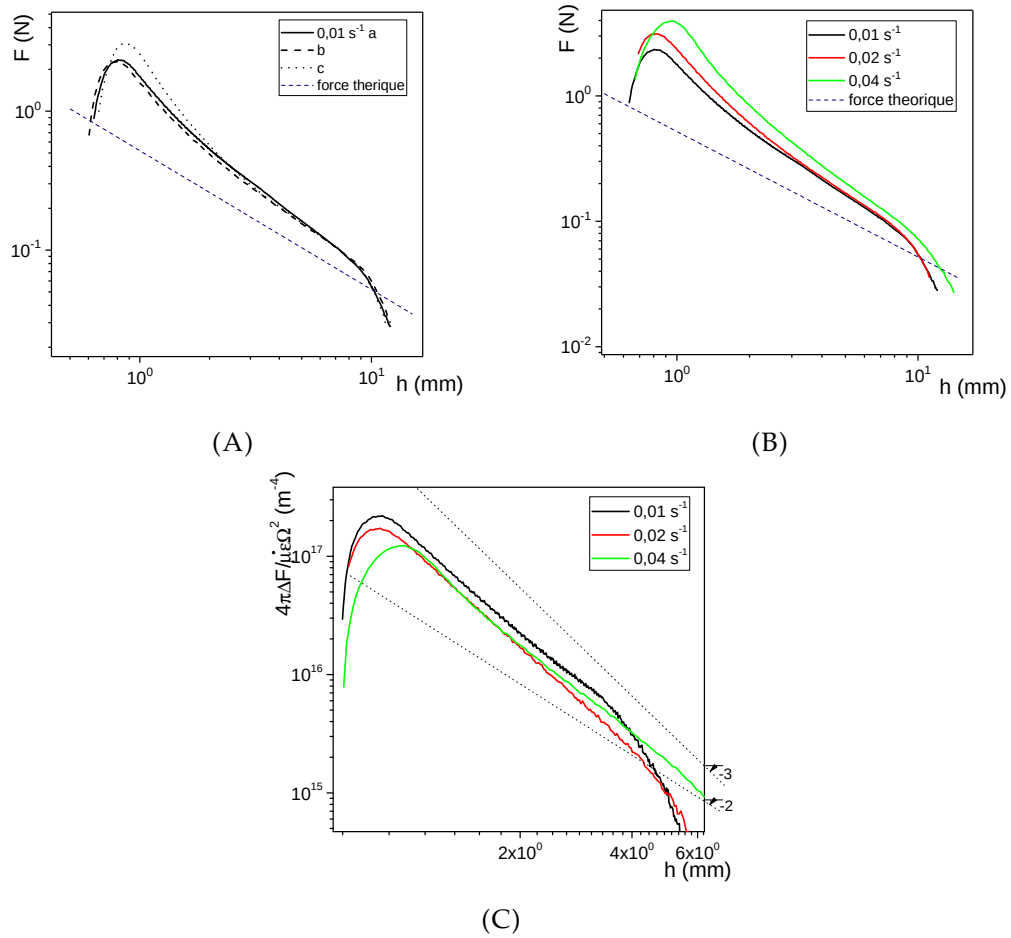


FIGURE 6.10 – Force normale en élongation en fonction du gap de l'émulsion inverse (F2) aux taux de déformations $\dot{\epsilon}$ imposés. (A) Élongation de l'émulsion inverse à $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ pour trois expériences identiques; la ligne bleue foncée pointillée est la courbe théorique (l'équations 6.12 à la section 6.3). (B) Élongation de l'émulsion inverse aux $\dot{\epsilon}$ différents (indiqués sur la légende); la ligne cyan pointillée est la courbe théorique. (C) Force résiduelle ΔF redimensionnée en fonction du gap; deux lignes pointillées de pentes -2 et -3 en échelle log-log sont tracées pour guider notre analyse.

conditions. Sur la figure 6.10A on observe qu'aux petits gaps (vers 1 mm) il existe une différence de force pour le même gap, de l'ordre de 50%; à partir de $h \approx 2 \text{ mm}$ les courbes se sont superposées. Une différence entre les variations de force qui ne se produit qu'aux petits gaps plutôt que tout le long de la variation de force normale suggère que la dissipation visqueuse dans la couche de glissement présente un grand impact sur la variation de la force normale mesurée, et il est possible que cette dissipation visqueuse est à l'origine de la décroissance en h^α avec $\alpha < -1$ (au lieu de $\alpha = -1$ pour les émulsions directes). En effet, si la dissipation visqueuse dans le bulk était responsable de la décroissance en h^α avec $\alpha < -1$, on aurait vu une différence entre les différentes variations de force tout au long du gap. Quelle que soit l'origine physique de la décroissance, il est devenu difficile de connaître le rapport entre la contrainte seuil en élongation uniaxiale expérimentale et celle prédite par la théorie, puisqu'on ne parvient plus à identifier un intervalle de gaps dans lequel la variation de force est en $1/h$ pour la comparer au niveau de la variation de force

théorique en $1/h$. D'une manière équivalente, il est devenu difficile de comparer les plateaux de la contrainte normale expérimental et théorique, puisqu'expérimentalement la contrainte normale n'a plus de plateau.

On peut néanmoins supposer que la contrainte normale expérimentale est $1.5\sqrt{3}\tau_c$, puisque l'émulsion inverse présente une structure similaire à l'émulsion directe. De plus, on fait l'hypothèse que le bulk présente effectivement un écoulement d'élongation uniaxiale. A partir des variations de force à différents $\dot{\epsilon}$ imposés (figure 6.10B), on extrait la force normale liée à l'élongation uniaxiale du bulk qui décroît en $1/h$ pour obtenir la contrainte normale liée à la dissipation visqueuse, appelée aussi par la force résiduelle ΔF à la section 6.4. Les forces résiduelles ΔF redimensionnées par μ , 4π , ϵ et Ω comme exprimées par l'équation 6.17 à la section 6.4 en fonction du gap sont présentées sur la figure 6.10C. On observe que, que ce soit aux petits gaps ou aux grands gaps, il est difficile de dire que les courbes se superposent. De plus, quand les forces résiduelles décroissent entre 1 mm et 3 mm, il est difficile de juger si la décroissance est plutôt proche de h^{-2} ou de h^{-3} ; la force résiduelle pour $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$ suit même une décroissance en h^{-3} . Supposons que l'expérience de l'élongation est toujours constituée de l'élongation du bulk plus d'un écoulement de lubrification dans une couche de glissement comme schématisé par la figure 6.6, les résultats de l'émulsion inverse suggèrent qu'en plus de la dissipation visqueuse dans la couche de glissement, il y a probablement une dissipation visqueuse au bulk qui est suffisamment faible pour qu'on ne voie pas de différence entre différentes variations de force tout le long du gap sur la figure 6.10A. Autrement dit, quand on impose un écoulement d'élongation à l'émulsion inverse, on n'est peut-être pas strictement dans un cas d'élongation uniaxiale, et le tenseur du taux de déformation qui décrit l'écoulement du bulk possède probablement des composants non diagonaux qui sont non nuls.

6.9 Discussion sur l'effet de la tension de surface et de la gravité

Tension de surface

La tension de surface à l'interface de l'échantillon et l'air peut créer une force capillaire qui s'ajoute à la force totale mesurée par la plaque supérieure. Pour estimer l'effet de la tension de surface on fait l'hypothèse que la tension de surface de l'émulsion vaut celle de l'interface eau/air γ_{gl} (i.e., environ 70 mN m^{-1}). En étirant le matériau on crée de nouvelles surfaces. La tension de surface crée un travail supplémentaire pour augmenter l'air de la surface d'un facteur dh . On suppose que l'échantillon garde toujours une parfaite forme cylindrique, le changement infinitésimal de l'aire de l'interface s'écrit en première approximation :

$$d(2\pi R h \gamma_{gl}) = \pi R \gamma_{gl} dh \quad (6.20)$$

Cette expression nous renseigne sur la contribution de la tension de surface sur la force normale totale qui vaut $F_{\text{création de la surface}} = \pi R \gamma$, qui est de l'ordre de $6 \times 10^{-3} \text{ N}$ qui est petit par rapport à la force mesurée (voir par exemple la figure 6.3A). On peut donc négliger l'effet de la tension de surface si la forme cylindrique est bien préservée.

Cependant sur la figure 6.2, on observe que l'échantillon n'est pas parfaitement cylindrique et l'interface échantillon/air présente une courbure C ; cette courbure

s'accompagne d'une pression de Laplace qui exerce une force à la plaque supérieure :

$$F = \gamma_{gl}\pi R^2 C \quad (6.21)$$

Pour les images de 1 mm à 4 mm sur la figure 6.2, on constate que la courbure ne dépasse pas 1 mm^{-1} . En supposant que le diamètre de l'échantillon est de l'ordre de cm, la force liée à la pression de Laplace vaut environ 0.02 N, ce qui est bien négligeable par rapport à la force totale mesurée. On peut négliger la pression de Laplace.

On note que dans notre expérience, on travaille avec un volume d'échantillon assez important (1 mL à 4 mL). De plus la plupart de nos matériaux présentent une contrainte seuil élevée ($\geq 30 \text{ Pa}$). Cela permet d'avoir une force suffisamment importante mesurée par la plaque supérieure. Pour savoir si on peut négliger la tension de surface, Jørgensen et al. [126] proposent de calculer le rapport entre la contrainte seuil du matériau et la courbure de l'échantillon à l'interface échantillon/air τ_c/C . Dans notre expérience on observe que la courbure C est d'autant plus grande que le volume de l'échantillon est petit. Quand la contrainte seuil et le volume de l'échantillon sont tous les deux suffisamment grands, le rapport $\tau_c/C \gg 1$ et on peut négliger l'effet de la tension de surface.

Effet de la gravité

A la fin d'une expérience en élongation, le matériau se sépare en deux parties, avec chacune des parties restant collée à sa surface. Il est donc légitime de considérer l'effet de la gravité qui commence à jouer son rôle à partir d'un certain gap et qui conduit finalement à la séparation du matériau. Pendant un processus d'élongation, la force liée à la gravité f correspond à la force nécessaire pour soulever une partie de l'échantillon d'une certaine hauteur. Elle effectue donc un travail pour déplacer le centre de la gravité de sa hauteur initiale (petite devant sa hauteur finale) à la hauteur finale $h/2$ et ce travail vaut $mgdh/2$. On en déduit que $f = mg/2$. En même temps la contrainte seuil en élongation $1.5\sqrt{3}\tau_c$ crée une force $F_{\text{élon}}$:

$$F_{\text{élon}} = 1.5\sqrt{3}\tau_c \times S = \frac{1.5\tau_c\Omega}{h} \quad (6.22)$$

où S est la surface de contact entre le matériau et le plateau supérieur. Pour que la force liée à la gravité f dépasse 10% de la force liée à la contrainte seuil en élongation $F_{\text{élon}}$, il faut que h dépasse environ 4 mm (pour $\tau_c = 60 \text{ Pa}$ et $\rho_{\text{échantillon}} \approx 745 \text{ kg m}^{-3}$). Expérimentalement on observe que la force décroît vers 0 (voir par exemple la figure 6.3A) et non à $mg/2$ lorsque le matériau se sépare en deux parties identiques. Autrement dit quand h augmente, la force mesurée par la plaque supérieure est de moins en moins influencée par la force qui soulève le centre de la gravité du matériau. En effet, ce raisonnement suggère que la gravité joue un rôle qui devient de plus en plus important vis-à-vis de la contrainte seuil en élongation quand le gap augmente, alors qu'en pratique, la gravité agit à tout moment durant l'élongation, même si l'échantillon reste au repos ou le gap est petit. Sous l'effet de la gravité l'échantillon n'est plus parfaitement cylindrique mais s'effondre au fur et à mesure que la hauteur du centre de gravité augmente. Ce qui induit finalement une séparation dissymétrique du matériau : la quantité de matériau qui reste collée à la plaque supérieur est plus petite que celle collée à la plaque inférieure. Ce phénomène est similaire à l'effondrement d'un fluide à seuil pour un volume donnée et qui s'étale sur la surface [81] : les couches de matériau proches du bas subissent une contrainte normale plus élevée que celles des couches supérieures.

6.10 Reproductibilité

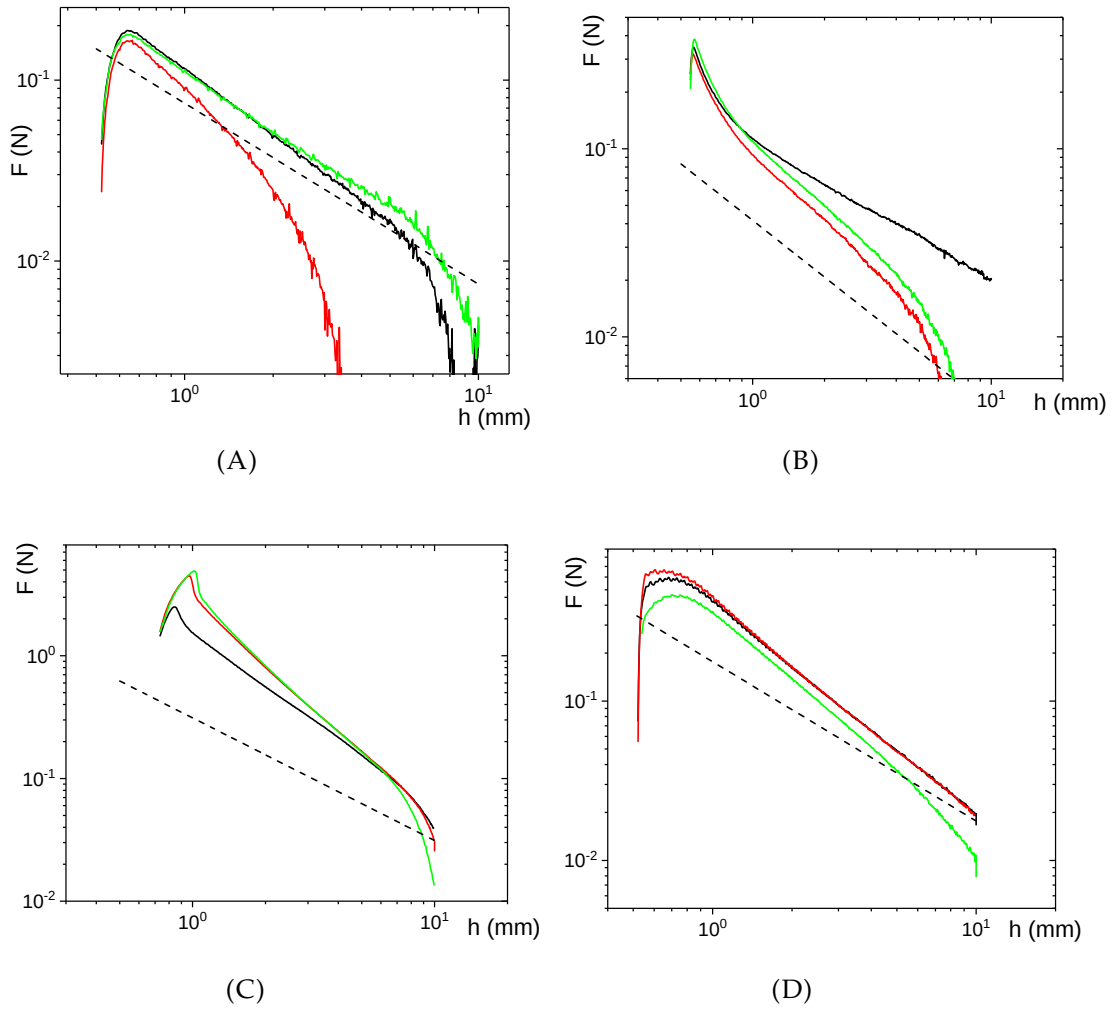


FIGURE 6.11 – Force normale F en fonction du gap h pour 3 tests avec différents matériaux; les lignes continues avec différentes couleurs représentent les différents tests et la ligne pointillée correspond à la variation de force théorique (l'équations 6.12 à la section 6.3). (A) Emulsion A4; (voir la table 2.2 à la section 2.1.1 du chapitre 2 pour le nom des émulsions) $\Omega = 1$ mL, $\dot{\epsilon} = 0.01$ s $^{-1}$. (B) Ketchup; $\Omega = 1$ mL, $\dot{\epsilon} = 0.01$ s $^{-1}$. (C) Bentonite; $\Omega = 3$ mL, $\dot{\epsilon} = 0.01$ s $^{-1}$. (D) Mousse à raser; $\Omega = 3$ mL, $\dot{\epsilon} = 0.01$ s $^{-1}$.

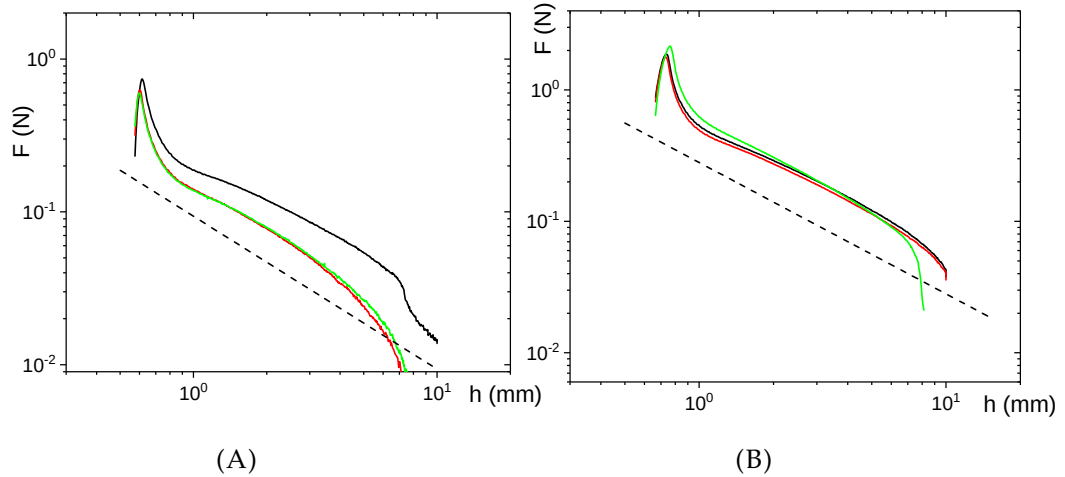


FIGURE 6.12 – Force normale F en fonction du gap h pour plusieurs tests avec la moutarde; les lignes continues avec différentes couleurs représentent les forces mesurées répétées et la ligne pointillée correspond à la variation de force théorique (l'équations 6.12 à la section 6.3). (A) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\varepsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (B) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\varepsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$.

Comme les mesures de force normales sont sensibles à la forme initiale de l'échantillon, la reproductibilité des test peut ne pas être très bonne. Deux causes peuvent expliquer ce phénomène : pour de petits rapports d'aspect, la dissipation visqueuse dans les couches de glissement près des parois joue un rôle important sur les mesures de force; pour de grands rapports d'aspect (i.e., quand la hauteur de l'échantillon est grande), la gravité joue un rôle important. Quand on charge l'échantillon entre deux plaques, on ne contrôle pas la forme initiale de l'échantillon avec précision. Lorsque l'échantillon chargé n'est pas bien cylindrique, e.g., présence des bulles d'air proche de l'interface du matériau et de l'air, cette dissymétrie se développe au cours du changement de hauteur et perturbe les mesures de forces. Un exemple est présenté sur la figure 6.11A : deux courbes avec le même échantillon sous les mêmes conditions donnent la même variation de force vs. gap, mais une autre courbe avec les mêmes conditions (la ligne rouge) est très différente. La différence majeure de cette dernière est que la force normale commence à descendre d'une manière significative avant que h n'atteigne 2 mm, alors que pour les deux autres tests cette descente due à la gravité commence autour de $h = 7 \text{ mm}$. Cette différence serait due au déséquilibre développé suite à une forme initiale dissymétrique. Parfois on observe également une forte dissipation visqueuse dans les couches de glissement qui conduit soit à une séparation des matériaux prématurée (e.g., la figure 6.11B, soit une incapacité de suivre une décroissance en $1/h$ (e.g., la bentonite sur la figure 6.11C et la mousse sur la figure 6.11D). Dans ce dernier cas on ne peut plus déterminer précisément le seuil de contrainte en élongation. Les effets possibles des perturbations mentionnées ici semblent se produire plus souvent quand le volume de l'échantillon est petit, c'est pourquoi pour 1 mL il est souvent difficile d'obtenir des résultats reproductibles (e.g., la comparaison entre les figures 6.12A et 6.12B).

6.11 Conclusion

Pour décrire l'écoulement tridimensionnel des fluides à seuil, nous avons considéré la loi de comportement 3D déduite à partir du critère de Von Mises et le modèle d'Herschel Bulkley en cisaillement simple. Le modèle prédit que le tenseur de contrainte est proportionnel au tenseur du taux de déformation mais le rapport de proportionnalité vaut $\tau_c / \sqrt{-D_{II}}$ pour un écoulement lent, et une contrainte seuil en élongation qui vaut $\sqrt{3}\tau_c$. La vérification expérimentale du modèle nécessite une élongation uniaxiale du matériau, qui se révèle difficile pour des fluides à seuil. En utilisant des wafers de silicium, nous avons réussi à imposer une élongation uniaxiale à vitesse ou à taux de déformation contrôlés pour un grand intervalle de rapports d'aspect avec divers fluides à seuil, tout en mesurant simultanément la contrainte normale. Après avoir analysé les différents effets perturbateurs, tels que la tension de surface, la gravité et la reproductibilité, nous avons trouvé que la contrainte seuil en élongation calculée par le modèle d'Herschel-Bulkley en 3D, qui prédit un rapport entre le seuil de contrainte en élongation et le seuil de contrainte en cisaillement $\sqrt{3}$ et qui dépend uniquement du second invariant du tenseur de taux de déformation, n'est pas valide. la contrainte seuil en élongation est de $1.5\sqrt{3}\tau_c$ pour les émulsions et le carbopol, et environ $2.5\sqrt{3}\tau_c$ pour le ketchup et la moutarde, ce qui suggère que l'hypothèse du rapport de proportionnalité entre le tenseur de contrainte et le tenseur de déformation $\mathbf{D}$ qui dépend uniquement du second invariant de $\mathbf{D}$ ne serait pas valide. Une possibilité alternative est que les paramètres du modèle d'écoulement incluent également le troisième invariant de $\mathbf{D}$ [92], e.g., avec le déviateur du tenseur des contraintes qui s'écrit, pour un écoulement lent,

$$\mathbf{T} = \tau_c \frac{\mathbf{D}}{\sqrt{-D_{II}} + \alpha D_{III}^{\frac{1}{3}}} \quad (6.23)$$

Pour les émulsions et le carbopol, $\alpha = -0.46$ permet de bien représenter les données expérimentales. Une autre possibilité est d'utiliser d'autres critères de plasticité. En conclusion, notre travail suggère que la description standard de l'écoulement qui repose sur des écoulements homogènes dans les trois dimensions ne serait pas valide, et le modèle d'écoulement tri-dimensionnel serait plus complexe que ce que suggère les travaux précédents. Un modèle adéquat devrait considérer la structure spécifique des fluides à seuil, notamment le mécanisme du décroincement, y compris la mécanique des éléments en état coïncé et les interactions entre ces éléments.

Les tests de traction avec les wafers de silicium ont permis de mesurer la force normale créée par la couche de glissement quand le bulk subit un écoulement d'élongation. En effet, l'existence de la couche de glissement est essentielle pour supprimer l'adhérence du matériau aux parois. Grâce à cela les éléments non diagonaux du tenseur du taux de déformation deviennent nuls. L'écoulement du fluide interstitiel dans la couche de glissement en élongation est néanmoins différent qu'en cisaillement simple, notamment sur l'épaisseur de la couche de glissement, qui est plusieurs ordres de grandeur plus grande que celle observée en cisaillement simple. Pour cela on a suggéré qu'en élongation, les éléments en suspension des fluides à seuil se détachent de la paroi pour créer une couche de glissement beaucoup plus épaisse que le glissement en cisaillement simple.

Conclusion

Résumé des travaux effectués

Pour essayer de comprendre le mécanisme du glissement des fluides à seuil, nous avons commencé par une caractérisation à l'aide de séquence de fluage dans un rhéomètre. À partir d'observations directes, de la comparaison de deux expériences avec le même échantillon mais différents gaps et puis de deux émulsions directes avec des fluides interstitiels de différentes viscosités, nous avons explicité la dépendance du glissement avec la contrainte de cisaillement et mis en évidence l'existence d'une couche de glissement composé du fluide interstitiel du matériau. Le seuil de glissement τ'_c aurait deux origines physiques : un effet de bord qui est d'autant plus important que le fluide interstitiel s'évapore près de la ligne de contact à la périphérie de l'échantillon, ou un effet de surface, conséquence de l'adhésion des éléments macroscopiques du système coincé sur la surface du solide. En général l'effet de bord crée un τ'_c qui vaut de l'ordre de 1 Pa et qui augmente avec le temps si l'échantillon n'est pas maintenu dans une environnement à la pression de vapeur saturante du solvant de la phase continue. Cet effet a été mis en évidence uniquement pour des émulsions directes dont la phase continue est aqueuse. Pour les émulsions inverses, τ'_c serait dû à un effet de surface, associé à l'adhésion. Ce paramètre est difficile à contrôler, étant par exemple sensible à la manière de nettoyer la surface avant de charger l'échantillon. Quelle que soit l'origine de τ'_c , quand on le retire de la contrainte totale on obtient toujours une relation linéaire entre l'excès de contrainte $\tau_s = \tau - \tau'_c$ et la vitesse de glissement V_s . Cette relation semble être valide pour une large gamme de matériaux aux structures, éléments suspendus et concentrations différents. En particulier, la taille des éléments suspendus (variée sur près d'une décade) et la concentration des émulsions (variée de 72v% à 92v%, ce qui augmente la porosité au sein du bulk d'un facteur 4) ne semblent pas modifier significativement la loi de glissement. L'ensemble des matériaux semblent partager une épaisseur de glissement comprise entre 30 nm et 45 nm ; pour les émulsions inverses, l'épaisseur δ se situe à (20 ± 10) nm alors que pour les émulsions directes, δ vaut plutôt (35 ± 10) nm. Les caractéristiques du glissement sont modifiées sur des surfaces de Black Silicon, où la microrugosité est de l'ordre de la taille des éléments suspendus de l'émulsion. Dans ce cas, τ'_c est suffisamment élevé pour exclure un effet de bord. Par ailleurs, pour avoir la même vitesse de glissement, il faut appliquer un excès de contrainte $\tau - \tau'_c$ moins élevé à une émulsion déposée sur une surface de Black Silicon que sur un wafer de silicium lisse.

Cette loi de glissement établie pour les écoulements confinés, i.e., à l'intérieur d'une géométrie du rhéomètre, reste valide pour des écoulements en cellule de Couette ou surface libre. Le formalisme nécessaire pour caractériser le glissement à partir des tests au rhéomètre a été généralisé à d'autres types d'écoulement dans différentes situations. Ce cadre reste valide tant que les parois sont assez lisses pour induire un glissement. Grâce au rhéomètre et au plan incliné, nous avons montré que le glissement est indépendant de la contrainte normale tant que celle-ci reste inférieure à sa contrainte seuil en élongation. Cependant, quand l'écoulement d'élongation est

introduit, le glissement apparaît toujours mais l'épaisseur de la couche de glissement est supérieure à celle en cisaillement simple de plusieurs ordres de grandeur. Une autre observation importante dans l'expérience du plan incliné est que quand le plan est initialement couvert de l'huile, l'émulsion semble maintenir la couche de glissement, alors que le bulk semble être attiré par la surface du solide.

Mécanisme possible du glissement

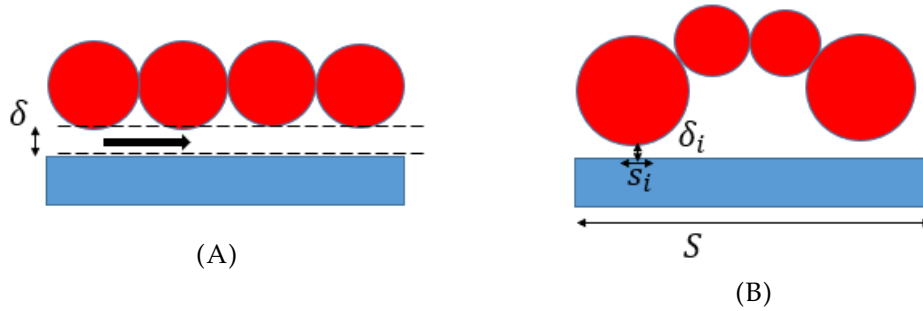


FIGURE 6.13 – Différents schéma des éléments suspendus d'un fluide à seuil (disques rouges) à l'approche d'une surface du solide (bleu). (A) Une couche de glissement uniforme. (B) Éléments du fluide à seuil développant des distances variées avec la surface du solide.

Un schéma simple pour interpréter la relation linéaire entre la vitesse V_s et l'excès de contrainte τ_s d'une part, et la proportionnalité de τ_s avec la viscosité du fluide interstitiel d'autre part, est de considérer une couche de liquide uniforme entre le bulk et la paroi (figure 6.13A). Cependant on ne trouve pas d'arguments pour expliquer l'existence d'une telle couche pour une large gamme de matériaux ayant des structures, tailles des éléments et concentrations si différents. Un modèle plus vraisemblable serait de considérer que la distance des éléments suspendus à la paroi est hétérogène : certains éléments sont proches de la surface alors que d'autres sont plus loin (figure 6.13B). En effet, les fluides à seuil sont des matériaux qui forment un réseau coincé qui est une structure rugueuse ; cette structure développe probablement des distances variées avec la surface du solide quand elle s'approche de la surface. Il en résulte que l'épaisseur de la couche de glissement δ représente une épaisseur moyenne de cette couche à épaisseurs locales variables. La contrainte moyenne τ_{moy} s'exprime alors comme la moyenne de toutes les forces locales sur toute la surface :

$$\tau_{\text{moy}} = \frac{F}{S} = \frac{\sum_i \mu \frac{V_s}{\delta_i} ds_i}{S} \quad (6.24)$$

et l'épaisseur moyenne ou l'épaisseur apparente devient :

$$\delta_{\text{moy}} = \mu V_s / \tau_{\text{moy}} = \frac{S}{\sum_i \frac{1}{\delta_i} ds_i} \quad (6.25)$$

Dans ce cas les endroits où δ_i atteint sa valeur minimale joue un rôle majeur. Cette approche a été identifiée par H. M. Princen [47]. Dans ses travaux il ne considère que l'écoulement dans le film mince entre les éléments suspendus de l'émulsion

et la surface, qui produit une contrainte visqueuse beaucoup plus importante que l'écoulement du fluide entre les éléments de la suspension. Son analyse donne une épaisseur du film qui est du même ordre de grandeur que l'épaisseur δ qu'on trouve pour nos matériaux, i.e., quelques dizaines de nanomètres. L'analyse de Princen est en accord avec le non-impact de la taille des éléments suspendus des émulsions ; mais son calcul montre une dépendance de δ avec la concentration des émulsions ; entre une émulsion de 72v% et une émulsion de 92v% on devrait trouver une différence d'épaisseur d'un facteur 13. Cette prédiction n'est pas en accord avec nos données, qui donnent la même épaisseur de glissement quelle que soit la fraction volumique de la phase dispersée. L'épaisseur de la couche de glissement serait donc déterminée par d'autres facteurs, indépendants de la fraction volumique de l'émulsion.

Le non-impact de la force normale sur le glissement suggère que l'épaisseur n'est pas fixée par l'équilibre entre les interactions attractives entre les éléments suspendus du matériau et la paroi (e.g., pression osmotique du bulk) et interactions répulsives créées par l'écoulement de lubrification dans la couche. L'épaisseur est probablement maintenue par d'autres interactions plusieurs ordres de grandeur plus élevées que la contrainte pour laquelle on observe le glissement. Au chapitre 6 du manuscrit, nous avons montré que pour les contraintes normales plus grandes que la contrainte seuil en élongation (le matériau subit alors un écoulement d'élongation), l'épaisseur de la couche de glissement devient plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle observée pour un cisaillement simple en régime de glissement. Cela suggère qu'en élongation les éléments se détachent irréversiblement de la surface du solide, et on en déduit que ces éléments sont peut-être attachés à la surface en cisaillement simple en régime de glissement. Ce schéma est soutenu par l'expérience du plan incliné avec une couche d'huile, où on observe que la goutte d'émulsion racle la surface comme si elle est attirée par la surface tout au long du processus de glissement.

À ce stade on peut suggérer qu'il existe une interaction attractive de Van der Waals entre les éléments de la suspension du fluide à seuil et la paroi ; cette interaction maintient les éléments proches de la paroi autour des points de contact avec une distance équivalente à la taille de quelques molécules. Même si on ne dispose pas d'arguments quantitatifs pour expliquer l'origine physique de cet effet, une telle image nous permet d'expliquer la plupart des observations. En effet, la dissipation visqueuse peut avoir lieu essentiellement autour de ces points de contact où le fluide interstitiel est cisailé avec une épaisseur de quelques nanomètres, en même temps ces régions de contact ont une surface totale limitée comparée à la surface totale. L'épaisseur de la couche de glissement moyenne doit dépendre du nombre des points de contact, mais non de la concentration. Le nombre des points de contact peut dépendre de la taille des gouttes en $1/R^3$. On a en effet observé une augmentation de δ avec la taille des gouttes, mais l'impact de la taille des gouttes n'est pas aussi fort que ce que prédit le modèle. Toutefois avec un petit nombre de contact, les éléments s'éloignent plus facilement de la paroi quand la contrainte de cisaillement atteint une valeur critique, et on peut expliquer l'écart entre V_s de l'émulsion E5 (celle avec les plus grosses gouttelettes) par rapport aux autres émulsions sur la figure 3.22B à la section 3.6.3 du chapitre 3.

À partir de l'hypothèse sur les éléments en contact avec la surface, il est possible de changer la loi de dépendance entre la vitesse de glissement et l'excès de contrainte avec une contrainte appliquée suffisamment large. Dans ce cas les éléments suspendus sont tellement éloignés de la surface que l'interaction attractive ne peut plus être développée, et on fait ainsi croître l'épaisseur de la couche de glissement. Cette prédiction est cohérente avec l'augmentation rapide de la vitesse de glissement à

l'approche du seuil de glissement (voir les figures 5.3 et 5.5 du chapitre 5). Cet effet continue à jouer son rôle quand on passe en régime de cisaillement, où de plus en plus d'éléments suspendus sont détachés de la surface. Quand ce régime est suffisamment développé on peut considérer que les distances entre les éléments détachés et la surface sont gouvernées par la pression osmotique et la pression de lubrification comme suggéré par Meeker et al. [48, 49], où la relation entre V_s et τ_s devient quadratique. Pour quantifier à quel gradient de vitesse les éléments en suspension commencent à se détacher de la paroi, il serait utile de compléter le schéma de glissement au-delà de la contrainte seuil, en mesurant la diffusion des particules dans la direction perpendiculaire à celle de cisaillement. De plus, pour proposer un modèle de glissement précis, il paraît nécessaire de connaître les constantes de Hamaker entre les différents fluides à seuil d'une part et les différentes surfaces d'autre part. Cela pourra notamment permettre d'expliquer les écarts entre les épaisseurs de glissement des émulsions directes et les émulsions inverses sur le wafer de silicium.

Avec la surface de Black Silicon dont la rugosité est de l'ordre de la taille des éléments suspendus de l'émulsion, les éléments peuvent être coincés entre les micropiliers sur la surface. Quand une contrainte critique est appliquée, ces éléments sortent de leurs puits et se mettent en mouvement. Ce schéma permet d'expliquer l'existence du seuil de glissement dans ce cas. À cause de la topologie de la surface, les points de contact entre les éléments et la surface sont peu nombreux, ce qui explique les valeurs élevées de V_s par rapport au wafer de silicium pour la même contrainte (voir la figure 3.30 à la section 3.7.5 du chapitre 3). Enfin, sur Black Silicon il est possible d'avoir le même glissement que sur un wafer de silicium mais deux effets s'opposent : un seuil de glissement pour initier le mouvement, et une épaisseur apparente élevée de la couche de glissement lorsque l'émulsion glisse. On pourra faire l'analogie avec l'effet d'aquaplaning : à cause de la microtexture de la surface, il est difficile pour la structure rugueuse du réseau coincé d'évacuer le liquide coincé entre elle et la surface et on voit la couche de glissement s'enrichir en liquide. La microstructure présente à la surface du Black Silicon est très aléatoire : la hauteur et la largeur des picots ne sont pas bien contrôlées et ne peuvent qu'être déterminées à posteriori. Une perspective évidente de cette thèse serait donc de contrôler la microstructure, e.g., contrôler la forme des picots et la distance entre deux picots voisins, etc., pour déterminer à partir de quelle rugosité le seuil de glissement devient du même ordre de grandeur que la contrainte seuil. On pourra finalement savoir quelle est la valeur critique de la rugosité de la surface qui supprime totalement le glissement. L'impact de la rugosité sur le glissement au-delà de la contrainte seuil à l'échelle de la taille de quelques éléments suspendus a été étudié par plusieurs auteurs [127-129]. Dans ces cadres la rugosité ou l'hydrophobicité de la surface ont un impact significatif sur le glissement. A partir des mesures directes des profils de vitesse, les auteurs ont montré qu'à cause des interactions entre la surface et le fluide, les profils de vitesse ne correspondent plus aux ceux prédit par la loi de comportement macroscopique du fluide à seuil (e.g., le modèle Herschel-Bulkley). Cet effet a été interprété par le modèle de fluidité. Dans nos travaux sur le Black Silicon, la longueur caractéristique de l'écoulement (i.e., le gap) est très grande devant la taille d'un élément suspendu de l'émulsion. L'effet du confinement devrait être négligeable. De plus, contrairement aux travaux cités ici, on mesure uniquement les vitesses de glissement sur Black Silicon en-dessous de la contrainte seuil.

Perspectives

Dans notre étude du glissement, il y a plusieurs aspects qui peuvent être améliorés. (i) Grâce au fluage nous avons déterminé précisément le seuil de glissement des différents matériaux sur différents types de surfaces. Dans le cas où le seuil de glissement est dû à un effet de surface, nous n'avons pas pu expliquer quantitativement l'origine physique des interactions entre la surface et les fluides à seuil. Supposons que des interactions attractives de Van der Waals sont responsables de l'effet de surfaces, on pourra notamment déterminer si la prédiction de Seth et al. sur l'expression de τ'_c est valide (équation 1.17 à la section 1.2.4 du chapitre 1). Pour cela il est nécessaire de connaître les paramètres tels que les constantes de Hamaker entre différents composants des fluides à seuil d'une part (eau, huile, tensioactifs) et différents types de surface d'autre part. Les constantes de Hamaker peuvent être mesurées ou trouvées dans la littérature, mais les valeurs peuvent ne pas être suffisamment précises pour prédire la valeur de τ'_c . En effet, avec des constantes de Hamaker prédites par la littérature, Seth et al. ont trouvé un mauvais accord entre la vitesse de glissement du microgel expérimentale sur des surfaces de PMMA/silicium et la vitesse de glissement théorique sur ces surfaces [78]. Ce n'est qu'en utilisant des constantes de Hamaker qui sont bien plus petites que celles trouvées dans la littérature que les auteurs finissent par trouver un bon accord (figure 1.25 à la section 1.2.4 du chapitre 1). Cet exemple suggère que dans l'étude du glissement, il est difficile de quantifier les interactions de Van der Waals avec précision. (ii) Les lois de glissements des émulsions montrent que l'épaisseur de glissement des émulsions inverses est presque toujours inférieure à celle des émulsions directes. On peut supposer que les émulsions inverses développent plus de points de contact avec la paroi que les émulsions directes. En effet, comme les dissipations visqueuses s'effectuent essentiellement autour des points de contact et que, d'une manière équivalente, un écoulement de lubrification entre deux plans présente une dissipation visqueuse d'autant plus importante que l'épaisseur est faible, un nombre élevé de points de contact est équivalent à une épaisseur de glissement apparente faible. Que ce soit une différence de l'épaisseur de la couche de glissement entre les deux types d'émulsions, ou une différence entre le nombre de points de contact développés à la paroi, notre modèle ne fournit pas d'éléments pour expliquer cette différence. (iii) Dans nos travaux sur le glissement nous avons fait varier la taille des gouttelettes des émulsions, mais la polydispersité de taille des gouttes est aussi changée. Une émulsion très polydisperse possède des gouttelettes de tailles variables. Cela pourrait affecter le nombre de points de contact entre les gouttelettes en suspension et la paroi. En effet, les gouttelettes de petites tailles peuvent développer plus de points de contact à la paroi par unité de surface que les grandes gouttelettes. Pour des émulsions monodisperses, un échantillon avec une grande taille moyenne des gouttelettes développe moins de points de contact à la paroi qu'un échantillon avec une petite taille moyenne. Comme la polydispersité n'est pas bien contrôlée, il est possible que l'effet de la taille moyenne des gouttelettes est en partie contrebalancée par l'effet de la polydispersité. Il faut trouver une procédure de préparation qui permet de produire des émulsions bien monodisperses, surtout pour les grandes tailles des gouttelettes (pour lesquelles la polydispersité devient grande). (iv) Le glissement sur du Black Silicon montre que la microrugosité est parmi les facteurs qui affectent la vitesse de glissement. Nos compétences sur les traitements de surfaces rendent possible de modifier quantitativement les micro-piliers présents à la surface des wafers de silicium. On pourra modifier la taille des picots, la distance entre les picots, etc., pour savoir comment la microrugosité impacte quantitativement le glissement.

L'étude du glissement des fluides à seuil nous conduit à analyser les mécanismes d'écoulement de ces matériaux à l'échelle mésoscopique, notamment à l'interface avec la paroi. À cette échelle, la taille des éléments suspendus, le nombre de contact entre les éléments et la paroi, les interactions entre les éléments et la paroi, la microrugosité de la surface sont parmi des facteurs qui peuvent jouer un rôle important. Dans cette thèse nous avons tenté d'identifier des mécanismes suffisamment génériques. Si on parvient à contrôler quantitativement la vitesse de glissement, on pourra concevoir des surfaces avec une vitesse de glissement contrôlée, choisir des matériaux adéquats pour les géométries du rhéomètre, le tuyau qui transporte des bétons, etc., pour lesquels le glissement joue un rôle important.

Annexe A

Loi de comportement

Dans cette section on introduit quelques notions de base qui sont utilisées dans la description de la loi de comportement. Pour un calcul détaillé les lecteurs peuvent consulter les références [58] [130].

A.1 Tenseur de contrainte et tenseur de déformation

Prenons une base e_x, e_y, e_z et un tube dont les arêtes sont parallèles aux axes du repère. On peut exercer une force sur la face du tube perpendiculaire à e_x :

$$\mathbf{F}_x = \begin{pmatrix} F_{xx} \\ F_{xy} \\ F_{xz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Si les arêtes ont toutes une longueur identique a , le vecteur contrainte $\mathbf{t}$ sur cette surface s'écrit :

$$\mathbf{t}_x = \begin{pmatrix} F_{xx}/a^2 \\ F_{xy}/a^2 \\ F_{xz}/a^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

On peut définir le **tenseur des contraintes** Σ :

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

et pour connaître le vecteur contrainte $\mathbf{t}$ exercé sur une surface de normale $\mathbf{n}$ orientée quelconque, on peut appliquer la formule suivante :

$$\mathbf{t} = \Sigma \cdot \mathbf{n} \quad (\text{A.4})$$

Le tenseur de contrainte Σ est symétrique en statique, c'est-à-dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. On peut décomposer le tenseur de la manière suivante :

$$\Sigma = -p\mathbf{I} + \mathbf{T} \quad (\text{A.5})$$

où p est la pression isostatique, qui peut être vue comme la pression hydrostatique au sein du fluide. Il s'écrit

$$p = -\frac{\text{Tr}\Sigma}{3} \quad (\text{A.6})$$

T est le déviateur du tenseur des contraintes qui vérifie $\text{Tr}T = 0$. Le tenseur des contraintes a trois invariants :

$$\Sigma_I = \text{Tr}\Sigma = 3p \quad (\text{A.7})$$

$$\Sigma_{II} = \frac{1}{2} \left[(\text{Tr}\Sigma)^2 - \text{Tr}(\Sigma^2) \right] \quad (\text{A.8})$$

$$\Sigma_{III} = \det(\Sigma) \quad (\text{A.9})$$

Comme le tenseur de contrainte Σ est symétrique et que sa trace peut être déterminée par une mesure de pression isostatique, il ne reste plus que 5 variables indépendantes à déterminer pour ce tenseur : 3 contrainte de cisaillement, i.e., les éléments de la matrice non diagonaux, et deux différences de contraintes normales :

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \quad (\text{A.10})$$

$$N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz} \quad (\text{A.11})$$

Le matériau se déforme sous l'effet des contraintes. En rhéologie on utilise le gradient de vitesse pour quantifier la variation spatiale de la vitesse locale. Pour un élément de volume se déplaçant avec une vitesse $\mathbf{v} = u\mathbf{e}_x + v\mathbf{e}_y + w\mathbf{e}_z$, le tenseur du gradient de vitesse s'écrit :

$$\mathbf{L} = \nabla \mathbf{v} = \begin{pmatrix} \partial u/\partial x & \partial u/\partial y & \partial u/\partial z \\ \partial v/\partial x & \partial v/\partial y & \partial v/\partial z \\ \partial w/\partial x & \partial w/\partial y & \partial w/\partial z \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

Les termes qui se situent à la diagonale sont associés à l'élongation du matériau, et d'autres expriment le cisaillement du matériau. Le tenseur du gradient de vitesse peut s'écrire par un tenseur antisymétrique $\mathbf{\Omega} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{L}^T)$ qui décrit la rotation du matériau autour d'un point et qu'on ne considère pas ici, et un tenseur symétrique :

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) \quad (\text{A.13})$$

Ce tenseur s'appelle le **tenseur du taux de déformation** ; il décrit les mouvements relatifs entre les éléments du matériau. Pour un fluide incompressible, sa trace est nulle. Dans un repère cylindrique défini par une base cylindrique $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_z$, lorsqu'un élément de matériau se déplace à une vitesse $\mathbf{v} = v_r\mathbf{e}_r + v_\theta\mathbf{e}_\theta + v_z\mathbf{e}_z$, le tenseur du taux de déformation est :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right) & \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

Les invariants de T et D se calculent de la même manière que ceux de Σ .

A.2 Loi de comportement d'un fluide à seuil

La **loi de comportement** est la relation entre le tenseur des contraintes et le tenseur de déformation. À l'introduction nous avons proposé la loi de comportement d'Herschel Bulkley. Il existe aussi d'autres lois de comportement pour décrire l'écoulement du fluide à seuil. À cause de la spécificité du matériau, on ne retient que les lois qui tiennent en compte à la fois de la transition solide-liquide et l'écoulement sous des contraintes élevées du fluide à seuil. En cisaillement simple ces lois peuvent être décrites sous la forme :

$$\tau > \tau_c \Rightarrow \dot{\gamma} = 0 \quad (\text{A.15})$$

$$\tau > \tau_c \Rightarrow \tau = \tau_c + f(\dot{\gamma}) \quad (\text{A.16})$$

Le modèle de Bingham correspond à $f(\dot{\gamma}) = \mu_B f(\dot{\gamma})$, dans lequel μ_B est un paramètre du matériau; le modèle Herschel Bulkley correspond à $f(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^n$, dans lequel k et n sont deux paramètres du matériau; le modèle de Casson correspond à $f(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma} + 2\sqrt{k\tau_c\dot{\gamma}}$

Pour décrire la loi de comportement en 3D des fluides à seuil, il est nécessaire d'utiliser un critère de "seuil" ou critère de plasticité qui prend en compte la champ de contrainte tri-dimensionnel. Il existe plusieurs critères de plasticité, e.g., critère de Tresca, critère de Von Mises, etc. Ici on utilise le critère de Von Mises, qui est utilisé pour la description des fluides à seuil. Il s'écrit :

$$\sqrt{T_{II}} < \tau_c \Leftrightarrow \mathbf{D} = 0 \quad (\text{A.17})$$

Avec le critère de Von Mises, les modèles d'écoulement en cisaillement simple extrapolé en forme tensorielle s'écrivent :

$$\sqrt{T_{II}} < \tau_c \Leftrightarrow \mathbf{D} = 0 \quad (\text{A.18})$$

$$\sqrt{T_{II}} > \tau_c \Rightarrow \boldsymbol{\Sigma} = -p\mathbf{I} + \tau_c \frac{\mathbf{D}}{\sqrt{-D_{II}}} + F(D_{II}) \mathbf{D} \quad (\text{A.19})$$

où F est une fonction positive du second invariant de $\mathbf{D}$. Nous avons

$$F = 2\mu_B \quad (\text{A.20})$$

pour le modèle de Bingham, avec μ_B la viscosité plastique, et

$$F(D_{II}) = 2^n k / \left(\sqrt{-D_{II}} \right)^{1-n} \quad (\text{A.21})$$

pour le modèle d'Herschel Bulkley, où n et k sont deux paramètres du matériau.

Annexe B

Écoulement dans différentes géométries et impact du glissement

Pour connaître la loi de comportement d'un fluide, il faut à priori connaître le champ de vitesse et le champ de contrainte en tout point du matériau. Expérimentalement nous essayons de se placer dans des situations où les tenseurs sont les plus simples possible, de telle sorte que les relations entre les composants de Σ et ceux de D sont réduites. Pour connaître la valeur des composants de D , on mesure les valeurs macroscopiques telles que la vitesse d'écoulement moyenne dans une conduite ou la vitesse de rotation dans une cellule, tandis que pour les composants de Σ on mesure la différence de pression dans une conduite, le couple sur un axe ou la force totale exercée sur une surface. Néanmoins, Cela pose un problème lorsque le glissement apparaît. En effet, le glissement est un phénomène qui intervient très localement dans l'espace, et ce changement local modifie la loi de comportement déterminé à partir des mesures macroscopiques. Dans cette section, on présente quelques exemples d'écoulement des fluides dans des géométries bien définies. Ces géométries permettent de connaître la loi de comportement à travers des mesures de contrainte et de gradient de vitesse. Quand le glissement intervient, la simplicité de ces géométries permet également d'évaluer quantitativement son impact et d'obtenir une relation entre la contrainte et le glissement. Cette relation constitue une référence de base pour proposer éventuellement un modèle qui explique le mécanisme du glissement.

B.1 Cisaillement simple

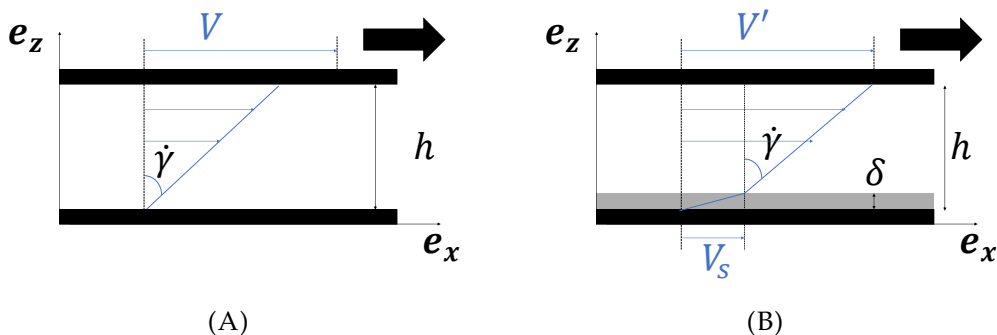


FIGURE B.1 – Cisaillement simple d'un fluide entre deux plans sans glissement (A) et en présence du glissement sur la paroi inférieure (B).

Une situation simple pour faire écouler le fluide est celle d'un fluide contenu entre deux plans parallèles infinis en mouvement de translation relatif V suivant la direction e_x . Plaçons-nous dans le repère dont la base est e_x, e_y, e_z ; supposons que les deux plans sont tous les deux perpendiculaires à e_z et que le profil de vitesse est linéaire (figure B.1A). Dans ce cas le tenseur du taux de déformation se simplifie en :

$$\mathbf{D} = \frac{\dot{\gamma}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

où $\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse défini par

$$\dot{\gamma} = \partial V(z) / \partial z \quad (\text{B.2})$$

Le tenseur des contraintes correspondant est :

$$\mathbf{\Sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

Une situation favorable serait d'avoir un profil de vitesse linéaire, dans ce cas il est facile de connaître $\dot{\gamma}$ à partir de la vitesse de translation :

$$\dot{\gamma} = V/h \quad (\text{B.4})$$

La contrainte tangentielle définie par :

$$\tau = \sigma_{xy} \quad (\text{B.5})$$

est calculé à partir de la force et la surface appliquée. Dans ce cas particulier, pour connaître la loi de comportement, il suffit de connaître la relation entre $\dot{\gamma}$ et τ . C'est pourquoi on utilise les rhéomètres, qui permettent de connaître la loi de comportement qui est une relation tensorielle à partir des relations scalaires. Il faut néanmoins (i) ne pas faire varier le gap h pour que les premières et secondes différences de contraintes normales (définies par l'équation A.11 de l'annexe A) ne soient pas intervenues et (ii) l'écoulement est suffisamment simple pour que l'équation B.4 et le calcul de contrainte soient valide.

Maintenant, supposons qu'il y a un glissement entre le matériau et la plaque inférieure (le fluide reste bien adhérent au plan supérieur). La présence du glissement a pour effet de créer une fine couche de fluide fortement cisailé entre le matériau en écoulement et la paroi (figure B.1B) [25] [48]. On se place toujours dans le cas où le profil de vitesse du bulk (i.e., hors de la couche de glissement) est linéaire. Si on connaît exactement le profil de vitesse, on pourra écrire le gradient de vitesse effectif du bulk :

$$\dot{\gamma}_{\text{eff}} = \frac{V' - V_s}{h} \quad (\text{B.6})$$

où V_s est la vitesse de glissement entre le fluide et la paroi inférieure. Par contre, sans les moyens de visualiser le profil de vitesse, on est incapables de déterminer $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$, mais plutôt un gradient de vitesse apparent :

$$\dot{\gamma}_{\text{app}} = \frac{V'}{h} \quad (\text{B.7})$$

Dans cette expression l'hétérogénéité de l'écoulement est "moyenné" par un profil droit. Pour connaître V_s , nous pouvons déterminer les lois de comportement avec et sans glissement; en comparant les deux résultats, nous pouvons extraire la relation entre V_s et τ [43]. Dans la pratique, lorsque le matériau est en cisaillement, il est difficile de calculer précisément V_s de cette manière du fait qu'elle est petite par rapport à la vitesse d'écoulement du bulk. Il existe néanmoins plusieurs méthodes de visualisation pour observer directement les profils de vitesse pendant l'écoulement du bulk.

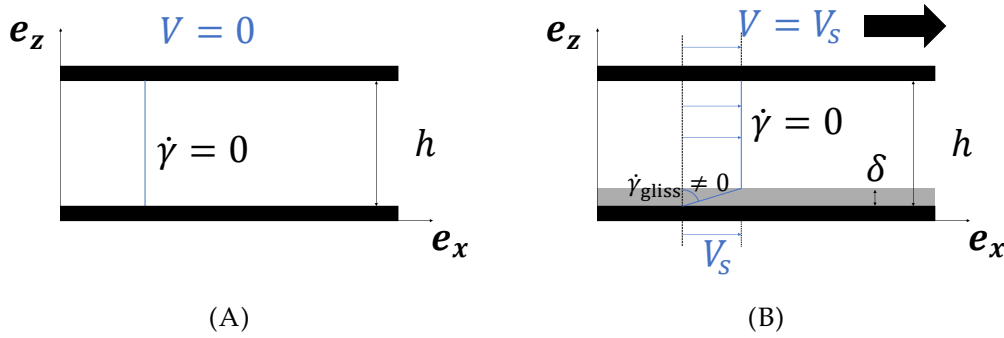


FIGURE B.2 – Cisaillement simple d'un fluide à seuil en état solide ($\tau_c < \tau$) entre deux plans sans glissement (A) et en présence du glissement sur la paroi inférieure (B).

Pour un fluide à seuil décrit par le modèle d'Herschel Bulkley, la loi de comportement en cisaillement simple s'écrit :

$$\tau < \tau_c \Rightarrow \dot{\gamma} = 0 \quad (\text{B.8})$$

$$\tau > \tau_c \Rightarrow \tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n \quad (\text{B.9})$$

avec n compris entre 0.4 et 0.6. Le modèle nous dit que quand la contrainte de cisaillement est inférieure à la contrainte seuil τ_c , il n'y a pas d'écoulement, et dans le cas d'un cisaillement simple entre deux plans (figure B.2A), le profil de vitesse vaut 0; lorsque la contrainte dépasse τ_c le fluide est rhéoépaississant.

En présence de glissement sur la paroi inférieure, une région fortement cisailée est créée entre le fluide à seuil et la paroi (figure B.2B). Dans cette couche le gradient de vitesse $\dot{\gamma}_{\text{gliss}}$ est non nul. Quand $\tau_c < \tau'_c$, i.e., le fluide à seuil se trouve dans son état solide, le fluide à seuil se déplace comme un bloc rigide avec un gradient de vitesse nul. Les deux plaques ont vitesse de translation relative V qui est égale à la vitesse de glissement V_s . Ainsi nous pouvons calculer V_s en fonction du gradient de vitesse apparent :

$$V_s = \dot{\gamma}h \quad (\text{B.10})$$

Il est possible de déterminer une relation entre la vitesse de glissement V_s et la contrainte de cisaillement τ pour un intervalle de τ tant que la contrainte est suffisamment grande pour entraîner un mouvement de translation et suffisamment petite pour ne pas cisailier le bulk. Si on connaît en plus la viscosité du fluide dans la couche de glissement μ , en supposant par exemple qu'elle vaut celle du fluide interstitiel du matériau, on peut déterminer l'épaisseur de la couche de glissement δ via la relation :

$$\tau = \mu V_s / \delta \quad (\text{B.11})$$

Le cisaillement simple parfait est difficile d'exister dans la pratique. On utilise le rhéomètre pour créer des situations qui sont proches d'un cisaillement simple, et on mesure la force ou le couple pour obtenir les contraintes d'une part et la vitesse d'écoulement pour obtenir le gradient de vitesse d'autre part.

B.2 Écoulement entre deux disques parallèles

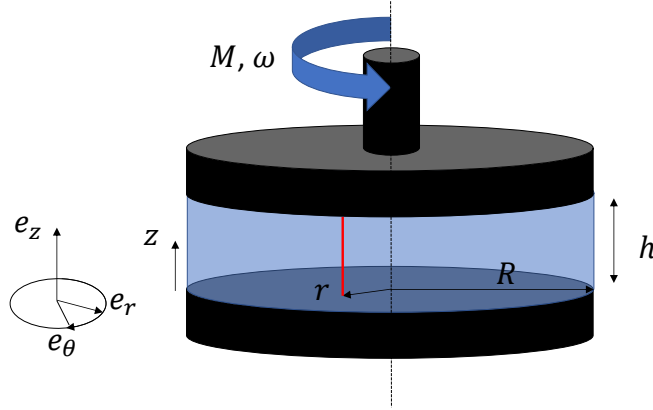


FIGURE B.3 – Écoulement d'un fluide entre deux plans parallèles

Une méthode couramment utilisée pour s'approcher de la situation d'un cisaillement simple au rhéomètre et de créer un écoulement entre deux disques circulaires parallèles (figure B.3). Le disque supérieur est en rotation avec une vitesse angulaire ω . On connaît également le couple M appliqué sur l'axe du plan supérieur. La distance entre deux disques est h . On suppose que le fluide remplit tout l'espace entre les deux disques, et que l'écoulement est suffisamment régulier, de sorte que seul le composant de la vitesse qui tourne autour de l'axe v_θ est non nul.

A l'interface entre le disque supérieur et le fluide, à une distance r par rapport à l'axe central, la vitesse tangentielle est ωr . Si on trace une droite perpendiculaire aux deux plans (ligne rouge sur la figure B.3), tout le fluide le long de cette droite tournera autour de l'axe central. Le fluide le long de cette droite subit un cisaillement simple et a pour gradient de vitesse :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r\omega}{h} \quad (\text{B.12})$$

On voit que le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ n'est pas homogène et dépend de r , il en est de même pour la contrainte de cisaillement τ associé à chaque gradient de vitesse. Pour relier τ au couple appliqué à l'axe central M qu'on peut mesurer, il faut intégrer τ sur tout le rayon R :

$$M = \int_0^R 2\pi r^2 \tau(r) dr \quad (\text{B.13})$$

ensuite faire le changement de variable $r \rightarrow \dot{\gamma} = \omega r / H$ pour obtenir :

$$M = \frac{2\pi}{(\omega/h)^3} \int_0^{\dot{\gamma}_R} \dot{\gamma}^2 \tau(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \quad (\text{B.14})$$

et enfin dériver cette équation par rapport à $\dot{\gamma}_R = mR/H$ pour obtenir la contrainte à la périphérie du plan supérieur :

$$\tau_R = \tau(\dot{\gamma}_R) = \frac{M}{2\pi R^3} \left(3 + \frac{\omega}{M} \frac{\partial M}{\partial \omega} \right) = \frac{M}{2\pi R^3} \left(3 + \frac{\partial \ln M}{\partial \ln \omega} \right) \quad (\text{B.15})$$

Pour connaître la valeur de $\partial M / \partial \omega$ il faut tracer la courbe de mesures $M = f(\omega)$. Le gradient de vitesse associé est :

$$\dot{\gamma}_R = \omega R / h \quad (\text{B.16})$$

Ainsi, en mesurant M d'une part et $\dot{\gamma}_R$ d'autre part, on obtient la loi de comportement $\tau_R = f(\dot{\gamma}_R)$.

Cette méthode nécessite cependant de tracer la courbe de mesures $M = f(\omega)$. Une approximation couramment utilisée est de calculer une contrainte "moyenne" qui s'écrit :

$$\tau_{\text{moy}} = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (\text{B.17})$$

A noter qu'on obtiendrait la même expression de τ_{moy} si on remplace $\tau(r)$ par τ_{moy} dans l'équation B.13, i.e., en supposant une contrainte homogène sur toute l'interface du plateau supérieur et le matériau. Le gradient de vitesse "moyen" correspondant se situe à $0.75R$ de l'axe central :

$$\dot{\gamma}_{\text{moy}} = \frac{3\omega R}{4h} \quad (\text{B.18})$$

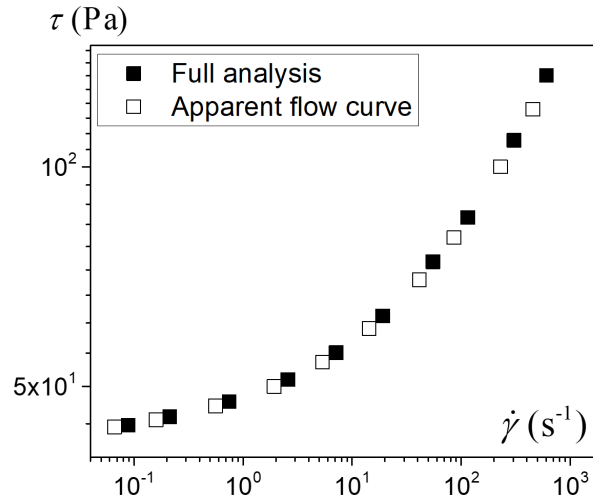


FIGURE B.4 – Courbes d'écoulement déterminée par la méthode exacte (équations B.15 et B.16) et méthode approximative (équations B.17 et B.18). L'émulsion utilisée est une émulsion directe avec 82v% d'huile de dodécane.

Maintenant on revient à l'équation B.15. Si on avait un fluide newtonien, pour lequel le couple M augmente linéairement avec la vitesse angulaire ω , on aura $\partial \ln M / \partial \ln \omega =$

1 et la contrainte à la position $0.75R$ sera proche de $0.75\tau_R = 3M/2\pi R^3$, ce qui correspond bien à τ_{moy} . Notre approximation est alors valable pour un fluide newtonien. Pour un fluide à seuil en écoulement décrit par l'équation B.9, comme n varie entre 0.4 et 0.6, le deuxième terme à droite entre parenthèse de l'équation B.15 ne représente qu'environ 10% du premier terme à droite. En négligeant ce deuxième terme, on obtient $\tau_R \approx 3M/2\pi R^3$, qui est égale à τ_{moy} ; le gradient de vitesse associé est $\dot{\gamma}_R = \omega R/h$, ce qui est différent du gradient de vitesse pris à la distance $0.75R$. Néanmoins, dans la gamme que nous explorons, comme la pente de la courbe d'écoulement d'un fluide Herschel-Bulkley est petite, ce factor 0.75 tombe dans l'incertitude des mesures. Pour vérifier expérimentalement la validité de l'approximation, nous avons comparé la courbe d'écoulement qui représente la loi de comportement déterminée par l'approche exacte et celle par la méthode approximative (voir la figure B.4), et on voit que les deux courbes sont très proches. Une explication de choisir la distance $3/4R$ pour notre analyse de la loi de comportement est que le couple est majoritairement contribué par les contraintes proches à la périphérie de l'échantillon.

Pour un fluide d'Herschel-Bulkley qui présente un glissement avec le disque inférieur, si le fluide se trouve dans son état solide partout entre les disques, il se déplace comme un bloc rigide et nous avons la relation suivante entre la vitesse de glissement V_s et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$:

$$V_s = h\dot{\gamma} \quad (\text{B.19})$$

Cette situation est alors équivalente à un fluide newtonien d'épaisseur δ fortement cisailé entre le matériau et la surface inférieure. En plus on suppose qu'il y a un couple additionnel M_c lié au démarrage du glissement mais indépendant de la vitesse de la rotation. Connaissant sa viscosité μ et le rayon du disque, le couple total s'écrit :

$$M = M_c + \int_0^R 2\pi \frac{\mu\omega}{\delta} dr = M_c + \frac{\pi\mu R^4}{2\delta} \quad (\text{B.20})$$

Nous pouvons traduire cette relation en celle reliant la contrainte et le gradient de vitesse "moyens" grâce aux équations B.17 et B.18 :

$$\tau = \tau'_c + \frac{\mu V_s}{\delta} \quad (\text{B.21})$$

avec $V_s = h\dot{\gamma}$ et $\tau'_c = \frac{3M_c}{2\pi R^3}$. En conclusion, avec cette géométrie nous pouvons non seulement mesurer la vitesse de glissement mais aussi l'associer à la contrainte de cisaillement purement lié au glissement $\tau - \tau'_c$.

B.3 Écoulement dans une géométrie cône-plan

Une autre géométrie souvent utilisée au rhéomètre est la géométrie cône-plan. Cette géométrie ressemble à celle des disques parallèles, mais cette fois-ci le plan supérieur est remplacé par un cône circulaire droit; l'axe du rhéomètre se superpose avec une droite fictive qui passe par le centre du cône, son sommet, et le centre du plan inférieur (voir la figure B.5). Lorsque le fluide, coincé entre le cône et le plan inférieur, est entraîné par le cône en rotation par rapport à l'axe, seul le composant de la vitesse v_θ est non nul. De plus la vitesse est supposée petite pour ne pas avoir

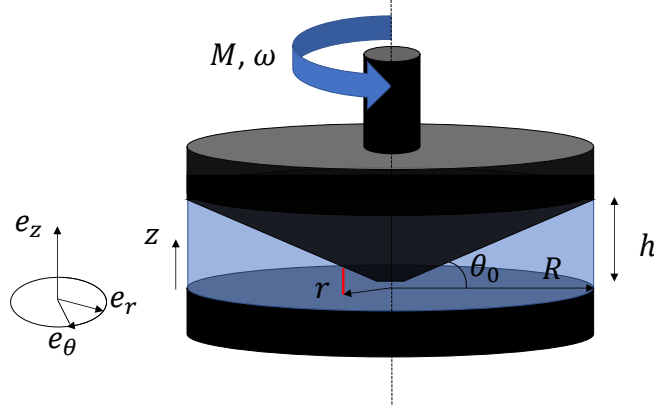


FIGURE B.5 – Ecoulement d'un fluide dans une géométrie cône-plan

de turbulence. Le sommet du cône tombe exactement sur la surface inférieure. Le cône est légèrement tronqué au sommet pour ne pas avoir du frottement avec la surface inférieure. L'angle θ_0 entre le cône et la surface inférieure est suffisamment petit pour que le rapport entre l'épaisseur de l'échantillon d'un point donné et sa distance par rapport à l'axe soit petit devant 1. L'épaisseur de l'échantillon s'écrit :

$$h \approx r\theta_0 \quad (\text{B.22})$$

et le gradient de vitesse :

$$\dot{\gamma} = \frac{r\omega}{r\theta_0} = \frac{\omega}{\theta_0} \quad (\text{B.23})$$

Contrairement à la géométrie disques parallèles, le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ ne dépend plus du rayon r , ainsi que sa contrainte de cisaillement associée, qui s'exprime exactement comme l'équation B.17. Cet avantage est néanmoins rejeté en présence de glissement. Dans le cas du glissement sur la surface inférieure, le gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma}$, la vitesse de glissement V_s et la vitesse de rotation ω sont reliées par :

$$r\omega(r) = V_s + \dot{\gamma}_{\text{eff}} r\theta \quad (\text{B.24})$$

où $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$ est le gradient de vitesse effectif dans le bulk, qui n'est mesurable que par des méthodes de visualisation directe. Pour des mesures macroscopiques avec la seule connaissance de ω et couple M , l'équation B.24 a deux inconnus V_s et $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$. Il est donc difficile de les déterminer avec une seule équation. En revanche, dans la situation du glissement où le bulk reste dans son état solide, nous obtenons des résultats similaires que les disques parallèles.

B.4 Écoulement entre deux cylindres coaxiaux

Cette géométrie s'appelle aussi la géométrie Couette. Dans cette situation, le fluide s'écoule dans un gap formé par un cylindre inférieur de rayon R_1 et une cuve extérieure cylindrique de rayon R_2 ; le cylindre intérieur a une hauteur h qui est bien grande devant le gap entre le fond de la cuve extérieure et le bas du cylindre intérieur. Le cylindre intérieur se voit appliqué un couple M et tourne avec une vitesse angulaire ω . En l'absence du glissement, il entraîne le fluide s'écouler autour de l'axe central. Nous avons donc seulement le composant v_θ qui est non nul pour la vitesse.

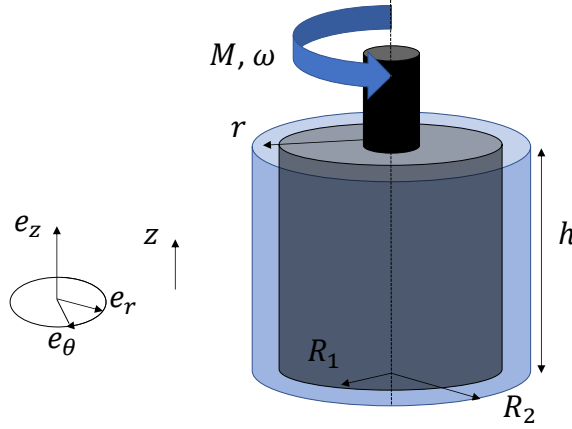


FIGURE B.6 – Écoulement d'un fluide entre deux cylindres coaxiaux

La contrainte dans le fluide s'écrit :

$$\tau(r) = \frac{M}{2\pi h r^2} \quad (\text{B.25})$$

où r varie de R_1 à R_2 . Pour calculer le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ associé à la contrainte τ , on commence par écrire la vitesse tangentielle :

$$v_\theta = r\omega(r) \quad (\text{B.26})$$

où $\omega(r)$ est la vitesse angulaire locale pour un point du fluide situé à une distance r par rapport à l'axe central. Comme la vitesse tangentielle relative entre deux couches adjacentes d'épaisseur dr est donnée par $\omega' dr$, où $\omega'(r)$ est la dérivée de la vitesse angulaire par rapport au rayon r . Le gradient de vitesse local est donné par cette vitesse relative :

$$\dot{\gamma} = r\omega'(r) \quad (\text{B.27})$$

Pour un fluide newtonien incompressible stationnaire qui ne présente pas de glissement aux parois, l'équation de Navier-Stokes dans la direction e_θ s'écrit :

$$\rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \left(\Delta v_\theta - \frac{v_\theta}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right) + \rho f_\theta \quad (\text{B.28})$$

En négligeant la force extérieure f_θ et avec la symétrie du problème on réécrit l'équation sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \right) = 0 \quad (\text{B.29})$$

En intégrant on obtient :

$$v_\theta(r) = \frac{A}{2}r + \frac{B}{r} \quad (\text{B.30})$$

Avec les conditions de non glissement aux parois :

$$v_{\theta}(R_1) = \omega R_1 \quad (\text{B.31})$$

$$v_{\theta}(R_2) = 0 \quad (\text{B.32})$$

on trouve :

$$\begin{aligned} A &= \frac{2R_1^2\omega}{R_1^2 - R_2^2} \\ B &= -\frac{2R_1^2R_2^2\omega}{2(R_1^2 - R_2^2)} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

Compte tenu des équations B.26 et B.27, le gradient de vitesse s'écrit :

$$\dot{\gamma}(r) = -\frac{1}{r^2} \frac{2R_1^2R_2^2\omega}{R_1^2 - R_2^2} \quad (\text{B.34})$$

Il faut donc se placer à un endroit r donné pour connaître la loi de comportement. L'équation B.34 est utilisé par nos rhéomètres Kinexus au laboratoire pour calculer approximativement le gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma}$ à partir de la vitesse de rotation ω .

Pour un fluide à seuil il est aussi possible de calculer précisément le gradient de vitesse. Le calcul est présenté par P. Coussot [58] [130]. D'après l'équation B.27 nous pouvons écrire la vitesse angulaire comme suit :

$$\omega = \int_{R_1}^{R_2} \frac{\dot{\gamma}}{r} dr \quad (\text{B.35})$$

que nous transformons sous l'expression suivante avec le changement de variable $r \rightarrow \tau(r)$:

$$\omega = -\frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\dot{\gamma}(\tau)}{\tau} d\tau \quad (\text{B.36})$$

En dérivant cette équation par rapport à M , on obtient :

$$2M \frac{\partial \omega}{\partial M} = \dot{\gamma}(\tau_1) - \dot{\gamma}(\tau_2) \quad (\text{B.37})$$

Nous faisons une série d'expériences à des M décroissants étape par étape par un facteur $\beta = (R_1/R_2)^2$ et nous sommes la série de relation du type B.37 pour obtenir :

$$\dot{\gamma}(\tau_1) = \sum_{p=0}^{\infty} \left(2M \frac{\partial \omega}{\partial M} \right)_{\beta^p \tau_1} \quad (\text{B.38})$$

Lorsque le cylindre extérieur est très grand ($R_2 \rightarrow \infty$), on a $\dot{\gamma}(\tau_2 = 0) = 0$ et l'équation B.38 se simplifie en :

$$\dot{\gamma}(\tau_1) = 2M \left(\frac{\partial \omega}{\partial M} \right) \quad (\text{B.39})$$

Au contraire quand le gap est petit de sorte que $R_1/R_2 \approx 1$, on peut estimer que la contrainte τ et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ sont tous les deux homogène dans le gap.

Dans ce cas l'expression de $\dot{\gamma}$ est simplement :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega R}{R_2 - R_1} \quad (\text{B.40})$$

En présence du glissement et quand le fluide à seuil se trouve dans son état solide, on se retrouve encore dans la situation où le gradient de vitesse apparent est entièrement donné par le glissement à la paroi V_s :

$$\dot{\gamma} = \frac{V_s}{R_2 - R_1} \quad (\text{B.41})$$

L'équation B.41 correspond à un glissement V_s sur une seule interface. Quand le glissement est à la fois présent sur les deux surfaces (e.g., V_s sur l'interface cylindre-matériau et V'_s sur l'interface matériau-cuve), l'équation B.41 devient :

$$\dot{\gamma} = \frac{V_s + V'_s}{R_2 - R_1} \quad (\text{B.42})$$

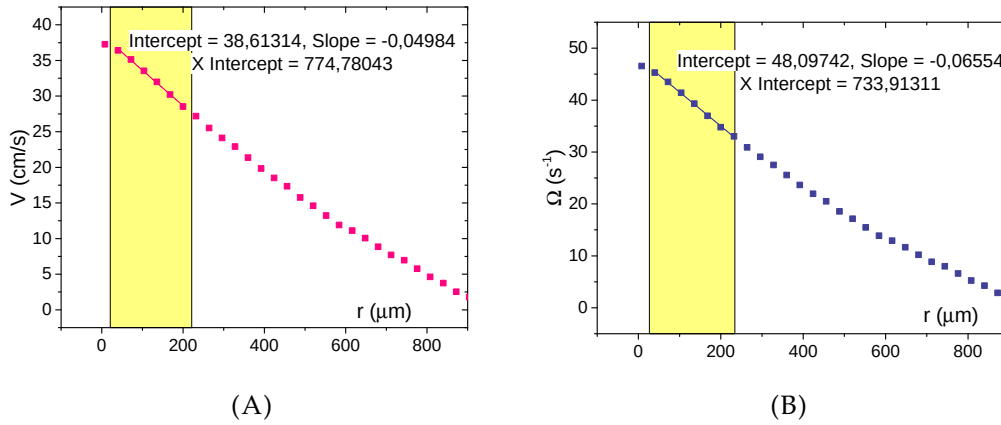


FIGURE B.7 – (A) profil de vitesse acquis par la technique de vélocimétrie en IRM pour une émulsion inverse à 82v% d'eau cisailée dans une cellule de cylindres coaxiaux avec un gap de 0.9 mm ; la vitesse tangentielle à la paroi du cylindre intérieur est de 400 mm s^{-1} . (B) La vitesse angulaire ω correspondante.

Le glissement en régime de cisaillement du bulk est toujours difficile à déterminer avec précision. Néanmoins, il est possible d'obtenir les profils de vitesses du matériau dans une cellule de cylindres coaxiaux, avec par exemple la technique de Vélocimétrie en IRM. Comme illustré par la figure B.7A, à l'approche de la paroi intérieure ($r = 0$) on modélise le profil de vitesse par une droite pour obtenir la vitesse du matériau (38.61 cm s^{-1}). Comme nous savons que la vitesse tangentielle sur la surface du cylindre intérieur est de 40 cm s^{-1} , la vitesse de glissement est $V_s = 40 - 38.61 = 1.39 \text{ cm s}^{-1}$. Pour retrouver la contrainte de cisaillement appliqué il existe deux solutions : mesurer directement le couple sur l'axe du cylindre intérieur, ou en déduire à partir le gradient de vitesse local avec la loi de comportement obtenue au rhéomètre. Pour le gradient de vitesse local on trace d'abord le profil de vitesse angulaire ω à chaque point du profil en divisant ce dernier par r (figure B.7B), ensuite on modélise le profil de vitesse angulaire à l'approche de la paroi intérieure pour connaître ω' . Grâce à l'équation B.27 on obtient le gradient de

vitesse local $\dot{\gamma}$. Avec la connaissance de la loi de comportement on peut calculer la contrainte associé à $\dot{\gamma}$ et V_s à la paroi.

B.5 Écoulement dans une conduite

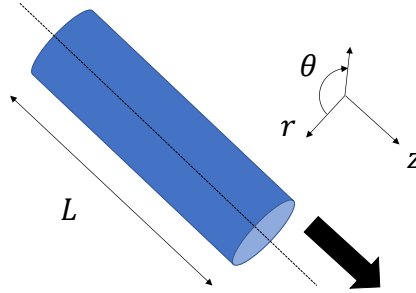


FIGURE B.8 – Ecoulement d'un fluide dans une conduite

Ici on considère que l'écoulement dans la conduite est stationnaire et uniforme, i.e., le champ de vitesse ne dépend pas de z . Mais la pression du fluide p est une fonction de z . La symétrie autour de l'axe central indique que la vitesse ne dépend pas non plus de θ . Au sein du fluide en écoulement, la contrainte de cisaillement τ dépend de sa position radiale sur r . Prenons un cylindre de rayon r et de longueur L : le bilan de force sur ce cylindre est :

$$[p(0) - p(L)] \pi r^2 + 2\pi r L \tau(r) = 0 \quad (\text{B.43})$$

on en déduit que :

$$\tau = -\frac{\Delta p}{L} \frac{r}{2} \quad (\text{B.44})$$

avec $\Delta p = p(0) - p(L)$. Cette expression montre que la contrainte varie le long de la direction radiale. Il en est de même pour le gradient de vitesse. Il est possible d'obtenir directement les profils de vitesse $v(r)$ par la Vélocimétrie par IRM, et le gradient de vitesse local s'obtient en dérivant $v(r)$ par rapport à r .

Pour un fluide à seuil, le matériau qui se trouve près du centre du capillaire (où la contrainte est relativement petite) se déplace comme un bloc rigide tandis que seul le matériau proche de la paroi est cisailée. Compte tenu de la loi d'Herschel Bulkley B.8, le rayon critique en dessous duquel le matériau reste dans son état solide est :

$$r_c = \frac{2\tau_c}{\Delta p/L} \quad (\text{B.45})$$

Appliquons l'expression de la contrainte dans une conduite B.44 à la loi d'Herschel Bulkley B.9, on obtient l'expression des profils de vitesse théorique :

$$r \leq r_c \Rightarrow v(r) = \frac{n}{n+1} \left(\frac{1}{2k} \frac{\Delta p}{L} \right)^{\frac{1}{n}} (R - r_c)^{1+\frac{1}{n}} \quad (\text{B.46})$$

$$r > r_c \Rightarrow v(r) = \frac{n}{n+1} \left(\frac{1}{2k} \frac{\Delta p}{L} \right)^{\frac{1}{n}} \left[(R - r_c)^{1+\frac{1}{n}} - (r - r_c)^{1+\frac{1}{n}} \right] \quad (\text{B.47})$$

où R est la rayon de la conduite. En présence du glissement, les profils de vitesse sont décalés de la vitesse de glissement V_s , i.e., nous ajoutons un terme V_s aux membres de droite des équations B.46 et B.47. La contrainte de cisaillement associée est celle qui se trouve à la paroi, i.e.,

$$\tau(R) = -\frac{\Delta p}{L} \frac{R}{2} \quad (\text{B.48})$$

B.6 Écoulement sur un plan incliné

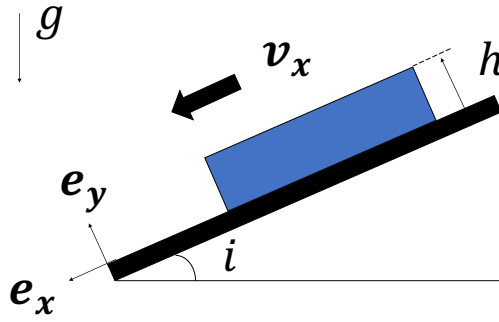


FIGURE B.9 – Écoulement d'un fluide sur un plan incliné

Une géométrie facile de mettre en place est celle d'un plan incliné. Dans un premier temps on considère qu'une nappe infinie de fluide s'écoule sur ce plan et que l'écoulement est stationnaire. La symétrie du problème nous impose que seul le composant $v_x(y)$ le long de l'axe x (voir la figure E.1) de la vitesse est non nul. La vitesse ne dépend pas non plus du coordonnée x . Nous avons ici des couches de fluides qui glisse l'une sur l'autre. Cette situation ressemble beaucoup au cisaillement simple décrit dans Section B.1. Il est donc facile de connaître le gradient de vitesse local :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (\text{B.49})$$

L'expression de la contrainte de cisaillement dans le fluide est donné par la gravité :

$$\sigma_{xy} = \tau(y) = \rho g (h - y) \sin i \quad (\text{B.50})$$

Cette équation nous dit que la contrainte de cisaillement est d'autant plus grande que le point considéré est profond (i.e., y est petit). Elle atteint sa valeur maximale

pour $y = 0$:

$$\tau_p = \tau(0) = \rho g h \sin i \quad (\text{B.51})$$

Le long de la direction e_y , la distribution de pression est :

$$\sigma_{yy} = p = p_0 + \rho g (h - y) \cos i \quad (\text{B.52})$$

En pratique, il est possible de mesurer les grandeurs macroscopiques comme le débit q et la vitesse d'écoulement à la surface $U = v(h)$. Ces grandeurs sont reliés aux paramètres locaux :

$$q = \int_0^h v dy = \frac{h^2}{\tau_p^2} \int_0^{\tau_p} \tau \dot{\gamma}(\tau) d\tau \quad (\text{B.53})$$

$$U = \int_0^h \dot{\gamma} dy = \frac{h}{\tau_p} \int_0^{\tau_p} \dot{\gamma}(\tau) d\tau \quad (\text{B.54})$$

Pour connaître la loi de comportement, on peut réaliser un jeu de mesures en faisant varier le débit, la vitesse d'écoulement, et le profondeur de la nappe.

Pour un fluide à seuil, l'équation B.56 montre que pour une zone près de la surface, la contrainte est insuffisante pour que le matériau transite dans son état liquide. Le hauteur critique s'écrit :

$$h_c = \frac{\tau_c}{\rho g h \sin i} \quad (\text{B.55})$$

Le matériau qui se trouve entre h_c et h se trouve donc dans son état solide. Pour un dépôt de fluide dont le hauteur est inférieur à h_c , une manière de faire déplacer le matériau est d'introduire le glissement à l'interface entre le matériau et la paroi. Pour cela on dépose une goutte de fluide à seuil sur un plan lisse incliné. La goutte a une surface de contact S avec la paroi. On choisi un volume ω suffisamment petit et un matériau avec un seuil assez grand pour que la goutte ne s'écoule pas sous son propre poids durant son déplacement sur le plan incliné. Le déplacement de la goutte est enregistré une caméra ; sa vitesse de déplacement est la vitesse de glissement V_s . La contrainte de cisaillement associée est donnée par le poids et la surface de contact :

$$\tau = \frac{\rho g \omega \sin i}{S} \quad (\text{B.56})$$

et la contrainte normale s'écrit :

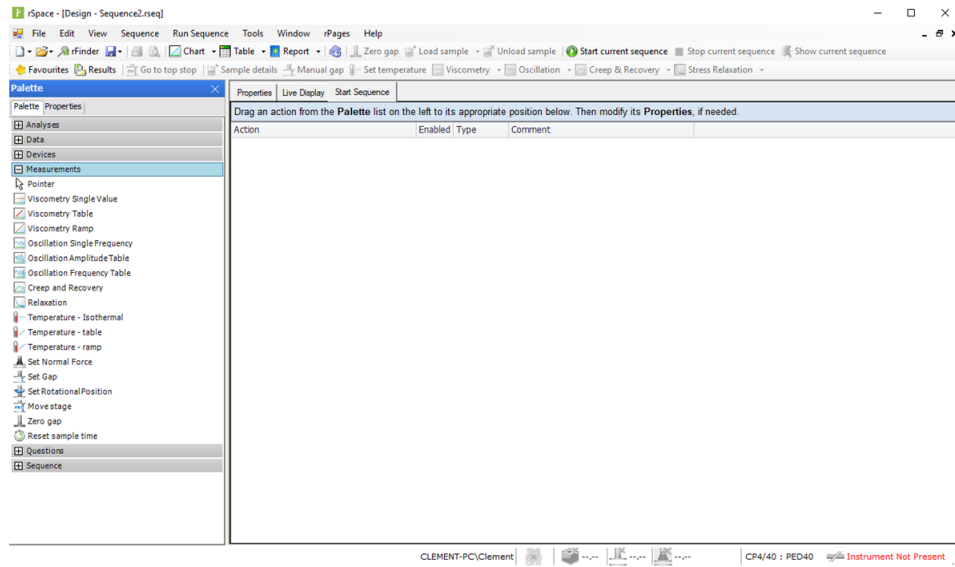
$$\tau = \frac{\rho g \omega \cos i}{S} \quad (\text{B.57})$$

Annexe C

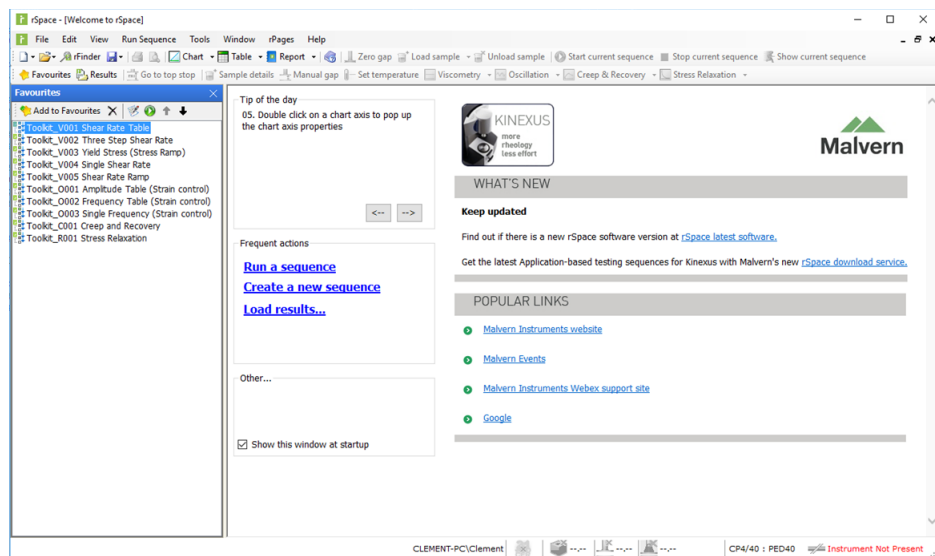
Méthodes de mesures aux rhéomètres *Kinexus* et machine de traction *Instron*

C.1 Méthodes de mesures aux rhéomètres

Les rhéomètres *Kinexus* sont pilotés par le logiciel *rSpace for Kinexus* (figure C.1A). La liste d'instructions (ou *Action*) pour faire écouler le matériau ou enregistrer les données s'appelle une "séquence". On trouve d'abord des séquences implémentées par l'éditeur du logiciel, par exemple la séquence *Zero gap* qui s'exécute automatiquement quand on installe les géométries, ou la séquence *Load Sample*, qui nous guide pas-à-pas pour charger le matériau dans la géométrie installée. La séquence *Viscometry* est utile quand on veut imposer une contrainte ou un gradient de vitesse fixe tout en visualisant en directe la viscosité, le gradient de vitesse, la contrainte, etc. Ces séquences peuvent être appliquées en cliquant sur le bouton qui se trouve en dessous de la barre d'outil. Pour créer ses propres séquences, on clique sur le bouton *Create a new sequence* dans la fenêtre de bienvenu ou faire *File->New->Sequence*, puis glisser les instructions qui se trouvent sur *palette* à gauche dans la fenêtre principale onglet *Start sequence* (voir la figure C.1B). Pour visualiser en directe les courbes pendant l'application des instructions, on va sur l'onglet *Live Display*, clique sur le bouton *Chart* qui se trouve dans *Palette* à gauche, clique sur le bouton avec un croix vert à droite; une graphe vide apparaît alors, et on clique droit sur un endroit quelconque du graphe, choisit *Chart Properties*; afin de spécifier les instructions pour lesquelles on veut visualiser les données, on va sur l'onglet *Data* et on choisit les axes du graphe sur les onglets *X Axes* et *Y Axes* en cliquant sur le bouton qui se trouve dans la case *No variables*.



(A)



(B)

FIGURE C.1 – (A) Fenêtre de *rSpace* for *Kinexus* après le démarrage.
(B) Création d'une séquence.

C.1.1 Séquence de fluage

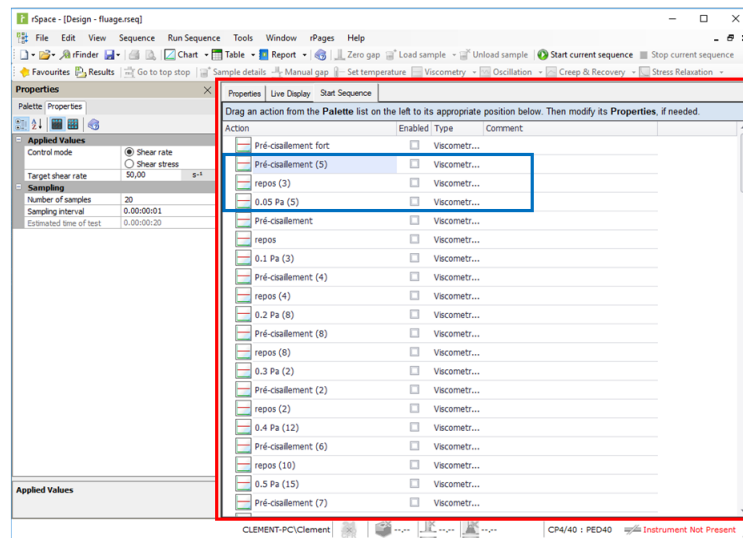


FIGURE C.2 – Séquence de fluage entourée en rouge et visualisée dans *rSpace for Kinexus* dans laquelle on voit une répétition des trois instructions entourées en bleu.

La séquence de fluage consiste à une première instruction appelée *Précisaillage fort*, suivi de *Précisaillage*, *repos* et enfin une contrainte imposée (par exemple 0.05 Pa , voir la figure C.2); ensuite on répète ces 3 dernières instructions avec des niveaux de contraintes différentes. Le chiffre entre parenthèses après le nom d’instruction a pour but d’éviter une répétition de nom et n’a aucune signification physique. En réalité même le nom de l’instruction n’a pas d’impact sur les mesures; en revanche il sera utile plus tard si on veut retrouver rapidement les données correspondantes à une contrainte spécifique. Les paramètres des instructions sont modifiables sur la fenêtre à gauche onglet *Properties* (figure C.2) : le *Précisaillage fort* est contrôlé en gradient de vitesse à 100 s^{-1} , avec un temps de test de 2 min; le *Précisaillage* est contrôlé en gradient de vitesse à 50 s^{-1} , avec un temps de test de 20 s; enfin le $\tau\text{ Pa}$ est contrôlé en contrainte à une certaine valeur, avec 500 échantillonnage espacés de 0.1 s, ce qui fait un temps total de 50 s. On peut faire varier ces paramètres pour imposer une contrainte fixe pour plus ou moins longtemps. Le détail de l’échantillonnage n’a aucune importance pour les instructions *Précisaillage fort* et *Précisaillage*.

Pour exporter les données on clique sur la petite flèche à côté du bouton *Table* puis choisit *Blank table*; on clique droit à un endroit quelconque dans le tableau vide puis choisit *Properties*; on spécifie les instructions pour lesquelles on veut exporter les données dans l’onglet *Data* puis les grandeurs physiques qu’on veut exporter dans l’onglet *General* bouton à droite de la case *No columns*.

C.1.2 Séquence d’élongation

Pour la séquence d’élongation avec un taux de déformation $\dot{\epsilon}$ constant nous avons construit notre séquence à partir de celle créée par Quentin Barral dans sa thèse [82]. Dans cette thèse on a une séquence principale (figure C.3A), dans laquelle il suffit de cocher et décocher les cases dans la colonne *Enabled* pour faire exécuter ou non les sous séquences. Pour faciliter la variation $\dot{\epsilon}$ on a créé des sous séquences

avec différents $\dot{\epsilon}$. Pour créer une sous séquence on clique, dans la barre de menu, *Sequence->Add blank subsequence*.

La sous séquence *Data* contient les instructions qui nous permettent d'entrer les paramètres suivants (figure C.3B) :

Ecrasement de départ entrer le gap de départ pour l'écrasement; la valeur par défaut est 3 mm

Ecrasement final et étirement de départ Entrer le gap final pour l'écrasement et le gap de départ pour l'étirement; la valeur par défaut est 0.5 mm

Étirement final entrer le gap final pour l'étirement; la valeur par défaut est 10 mm

Il est important d'aller à l'onglet *Properties* puis l'onglet *Variables* à gauche pour ces instructions dans lequel on spécifie les instructions auxquelles on souhaite envoyer ces paramètres :

Ecrasement de départ fenêtre *Output*, cocher *Sequence->Set gap->Defined Gap* et tous les *Etir_XX->Initialisation du gap->Defined gap*

Ecrasement final et étirement de départ tous les *Ecra_XX->Ecrasement XX (boucle) (sqpur)->Defined gap*

Étirement final tous les *Etir_XX->Etirement XX (boucle) (sqpur)->Defined gap*

Ces valeurs sont alors envoyées aux instructions qui modifient le gap.

La sous séquence *Mise en place* permet de détecter la contrainte normale à vide et à charger le matériau (figure C.3C). Elle contient les éléments suivants :

Descente rapide descendre le gap à 110 mm, une valeur suffisamment grande pour charger le matériau sans contrainte

mesure de force normale (couple nul) une instruction modifiée de *Viscometry single value* avec une contrainte imposée à 0 et 10 échantillonnages espacés de 1 s pour enregistrer la force normale mesurée par le plateau supérieur lorsqu'il est à vide; cette valeur est utilisée pour "offset" les forces enregistrées en écrasement et étirement

Blocage une séquence de 1 s à contrainte nulle

Prompt une fenêtre apparaît et la séquence est bloquée; l'utilisateur a alors le temps de charger le matériau puis cliquer sur *Ok* pour poursuivre

Set gap descendre au gap spécifié par la sous séquence *Data*

Blocage (1) une séquence de 1 s à contrainte nulle

Prompt (1) la séquence est bloquée; l'utilisateur doit cliquer sur *Ok* pour commencer l'écrasement et l'étirement

La sous séquence *Ecra_0.02* permet d'écraser le matériau à $\dot{\epsilon} = 0.02 \text{ s}^{-1}$ (figure C.4A). Après une séquence de 5 s à contrainte nulle on entre dans une boucle à condition pour laquelle il faut spécifier la condition de la fin de l'écrasement. Pour cela on trouve l'onglet *Properties*, puis dans la fenêtre *Target Property* choisir *Instrument->Normal Force->Gap (mm)*, enfin dans la fenêtre *Repeat Until Condition Met* choisir *Less Than or Equal to* pour *Parameter Condition* et 0.5 pour *Comparison value* 1 si on veut arrêter l'écrasement à 0.5 mm. Noter que cette valeur doit être modifiée manuellement et ne peut être envoyée directement par les instructions dans la sous séquence *Data*. Dans cette boucle on trouve les instructions suivantes :

Calcul vitesse écrasement (boucle) (sqpur) calculer la vitesse qu'il faut appliquer compte tenu du gap et $\dot{\epsilon}$ imposé; pour entrer l'équation de calcul on va dans l'onglet *Properties->Result* puis entrer $0.02 * [\text{Instrument}] . [\text{Normal}$

Force].[Gap (mm)] ([Instrument].[Normal Force].[Gap (mm)] dans la fenêtre qui se trouve dans l'onglet *Values* de l'éditeur de l'équation ; enfin on envoie la vitesse calculée à l'instruction *Ecrasement 0.02 (boucle)(sqpur)* dans l'onglet *Output* puis *Sequence->Ecra_0.02->Ecrasement 0.02 (boucle)(sqpur)->Maximum Speed*

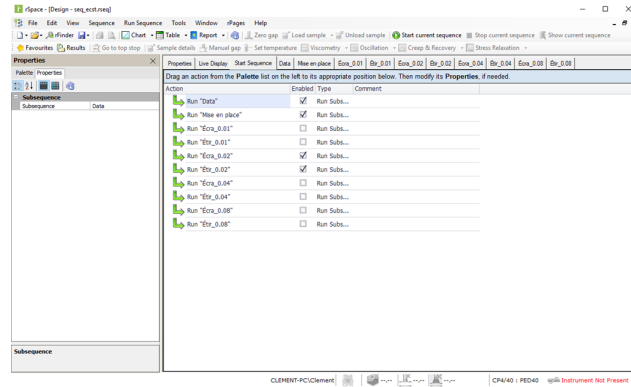
Ecrasement 0.02 (boucle)(sqpur) descendre le gap en appliquant la vitesse calculée ; il faut passer en mode avancé pour les propriétés de cette instruction ; on choisit les vitesses d'accélération et de décélération maximales (50 mm s^{-2} en mode linéaire ; on applique un *Trigger* pour sortir de cette séquence afin de commencer la prochaine étape de la boucle ; pour cela on passe en mode *On* pour *Triggers* dans *Properties* puis on ajoute *Skip to next action if t>3,000s* dans *Triggers*

Enfin la sous séquence *Etir_0.02* (figure C.4B) est similaire à *Ecra_0.02* avec la différence sur la condition de la boucle.

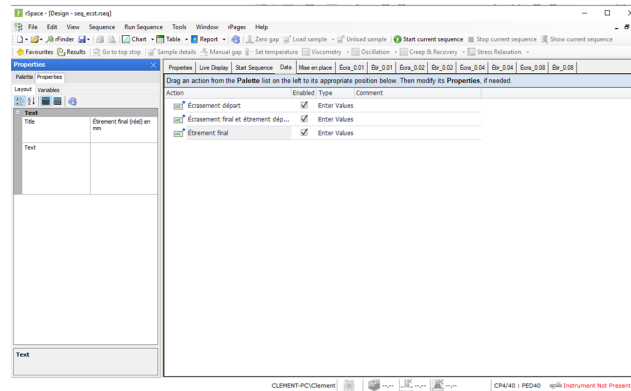
C.2 Méthodes de mesures à la machine de traction électro-mécanique

La plupart des expériences d'élongation avec vitesse constante sont réalisées sur la machine de traction électro-mécanique *Instron*. Cette machine est communiquée par le logiciel *Bluehill* (version 2.12). La figure C.5B montre son interface. Le déplacement et la charge doivent être initialisés à chaque fois qu'on allume la machine. On appelle une "Méthode" l'ensemble des instructions qu'on fait subir à un échantillon. Pour créer une méthode on clique sur le bouton *Methode* de la figure C.5B pour obtenir la figure C.6A, puis choisir *Nouveau...* à droite, ensuite choisir *Traction - Méthode TestProfiler* dans le menu. Dans la nouvelle fenêtre on va dans l'option *Commande -> Essai* puis clique sur le bouton *Profil* pour spécifier les instructions. La figure C.7 illustre le profil créé pour une méthode de compression suivie de traction. Le bouton *Essai* sur la figure C.5B permet de lancer un essai à partir d'une méthode. Pour cela on commence par une compression qui descend jusqu'à 0.5 mm (figure C.7A) : ici il est important d'entrer -0.5 dans *Point final* dont le signe négatif indiquant une compression. Ensuite on impose un maintien de 10 s (figure C.7B). Enfin on étire l'échantillon jusqu'à 15 mm (figure C.7C). La vitesse est spécifiée sur les figures C.7A et C.7C.

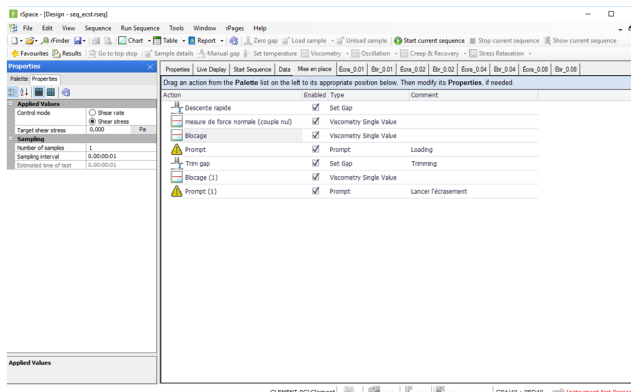
Pour lancer une méthode, on revient dans la fenêtre de bienvenue, puis clique sur *Essai* et choisit la méthode.



(A)

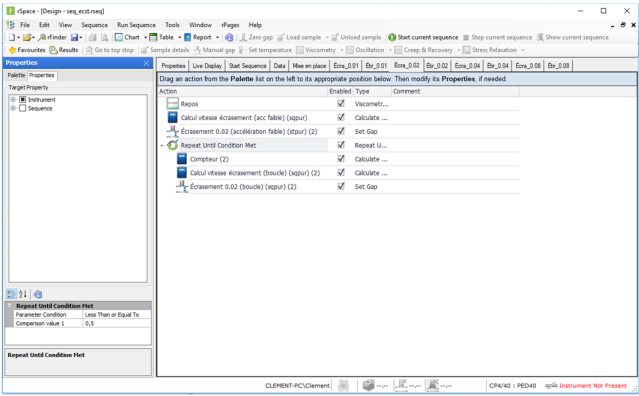


(B)

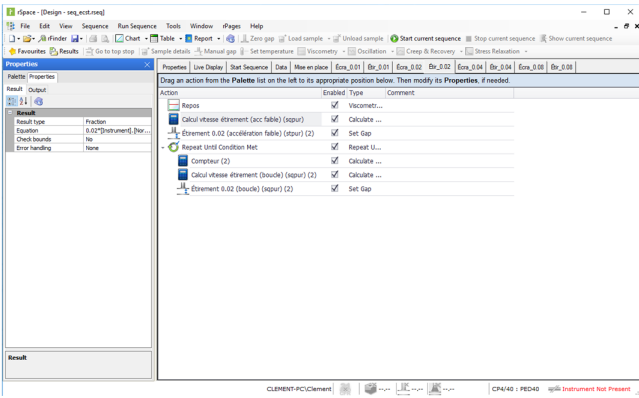


(C)

FIGURE C.3 – Séquence d'élongation. (A) Sous-séquence principale. (B) Sous-séquence *Data*. (C) Sous-séquence *Mise en place*.

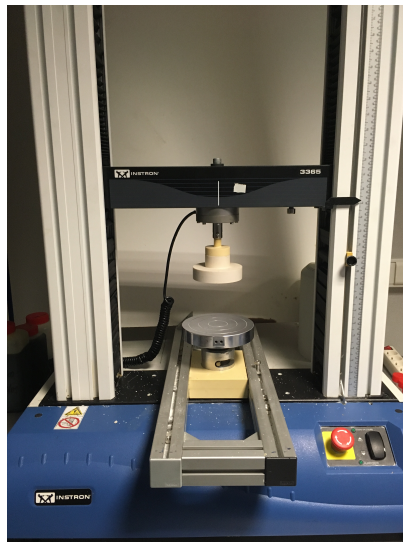


(A)

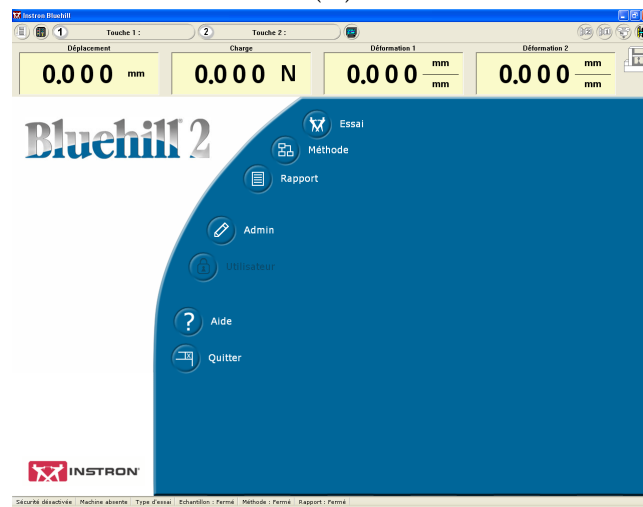


(B)

FIGURE C.4 – (A) Sous-séquence *Ecra_0.02*. (B) Sous-séquence *Etir_0.02*

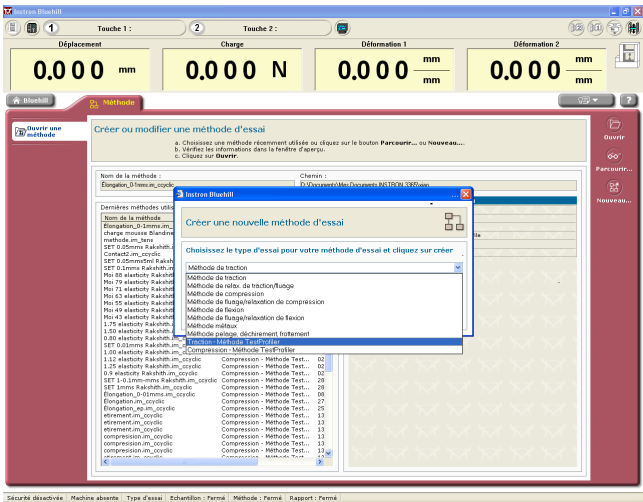


(A)

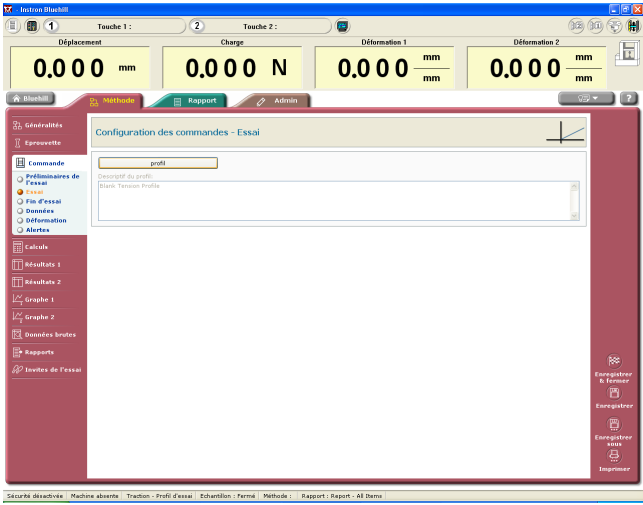


(B)

FIGURE C.5 – (A) Image de la machine *Instron*. (B) Interface du logiciel *Bluehill*.



(A)



(B)

FIGURE C.6 – Création d’une méthode.

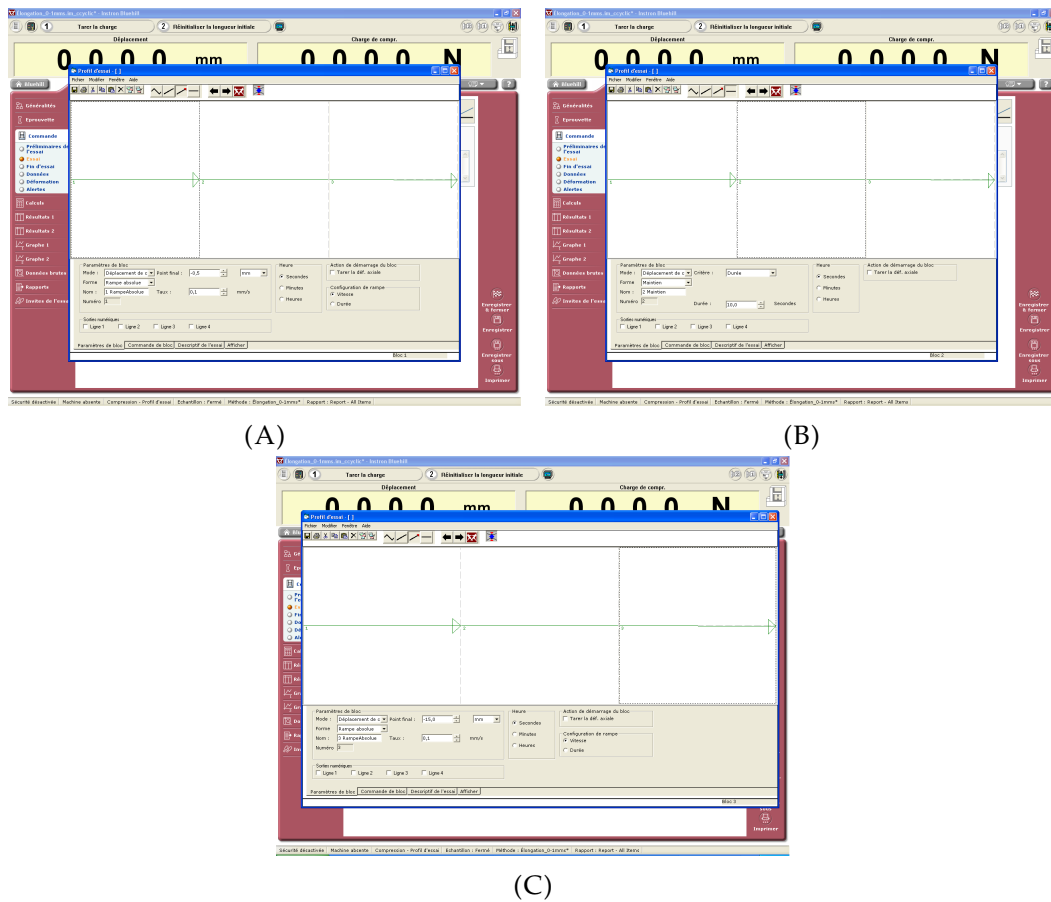


FIGURE C.7 – Méthode de compression suivie de traction à vitesse constante. (A) Compression. (B) Repos. (C) Traction.

Annexe D

Données de vélocimétrie par IRM

D.1 Écoulement dans des capillaires

On représente ici les profils de vitesse obtenus en IRM pour des capillaires de différents diamètres avec différents débits. Dans les capillaires de 1.2 mm, 0.8 mm, 0.6 mm et 0.4 mm nous avons fait écouler une émulsion inverse de 74v% (émulsion F4 sur la table 2.2 à la section 2.1.1 du chapitre 2) tandis que dans les capillaires de 2 mm, 1 mm et 0.6 mm¹ l'émulsion inverse à 72v% (émulsion F5, voir sa courbe d'écoulement sur la figure 3.20B à la section 3.6.2 du chapitre 3). Le traitement de données qui permet d'obtenir les profils de vitesse moyens à partir des cartes de vitesse dans la section du capillaire est discuté à la section 2.2.4 du chapitre 2. Les profils de vitesse moyens sont ensuite modélisés par le modèle d'Herschel Bulkley appliqué à l'écoulement du capillaire (le calcul est détaillé à la section B.5 de l'annexe B). Inversement, à partir des profils de vitesse et la mesure de perte de charge dans le capillaire lié à chaque profil, on reconstitue la courbe d'écoulement et la comparer à celle mesurée au rhéomètre.

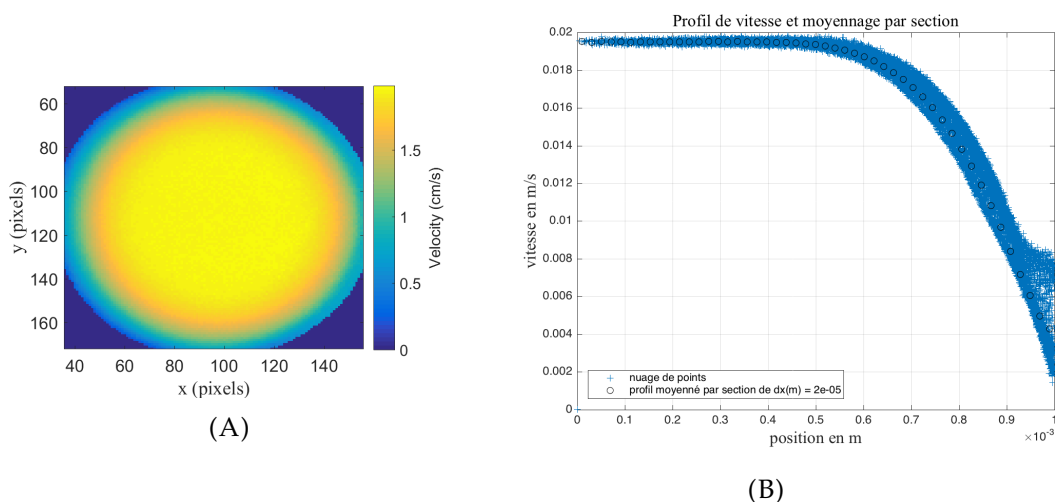


FIGURE D.1 – Capillaire de diamètre 2 mm débit de l'émulsion 3 mL/min (émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

1. le capillaire de diamètre 0.6 mm est ainsi utilisé deux fois avec différentes émulsions

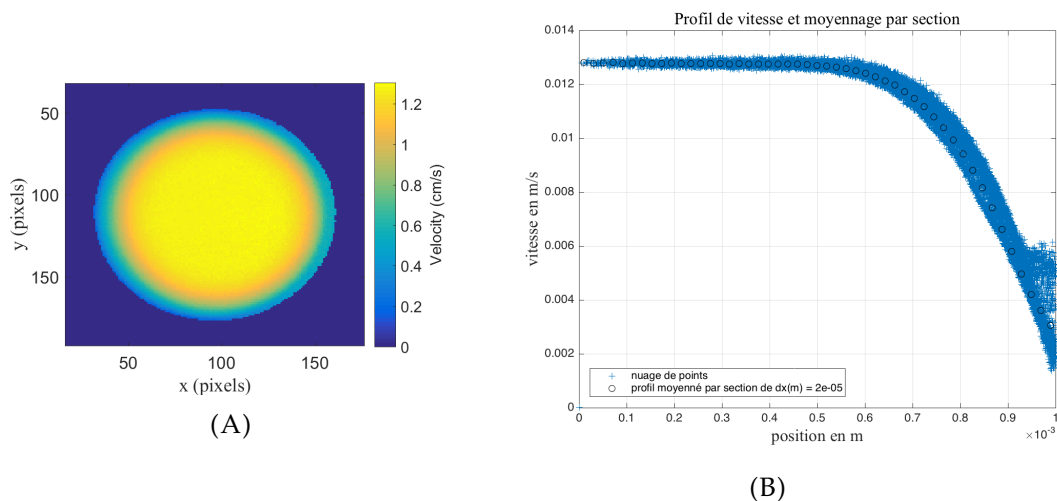


FIGURE D.2 – Capillaire de diamètre 2 mm débit de l'émulsion 2 mL/ min (émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

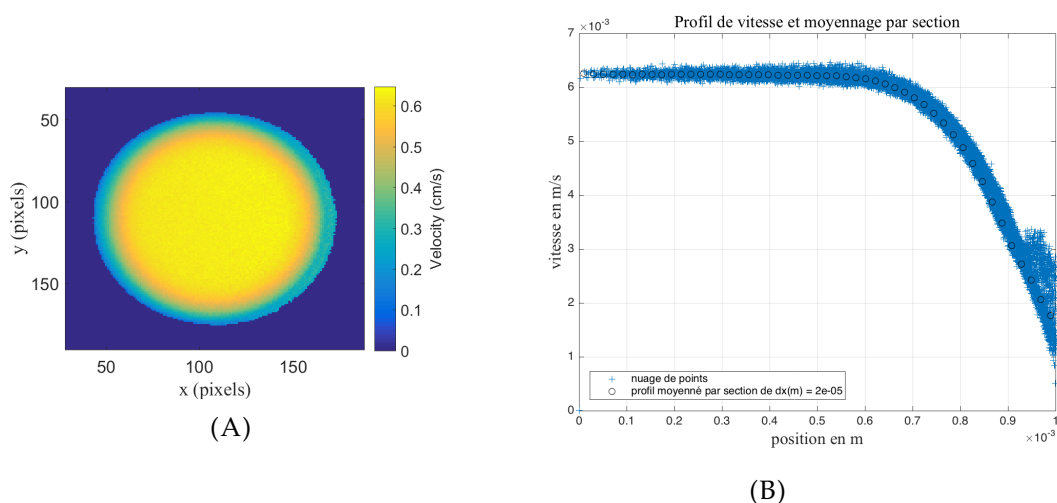


FIGURE D.3 – Capillaire de diamètre 2 mm débit de l'émulsion 1 mL/ min (émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

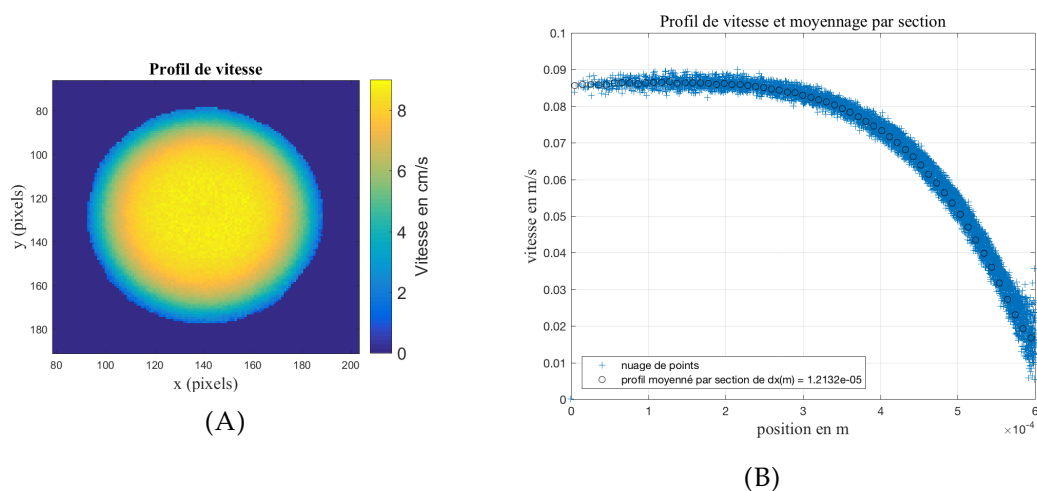


FIGURE D.4 – Capillaire de diamètre 1.2 mm débit de l'émulsion 4 mL/min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

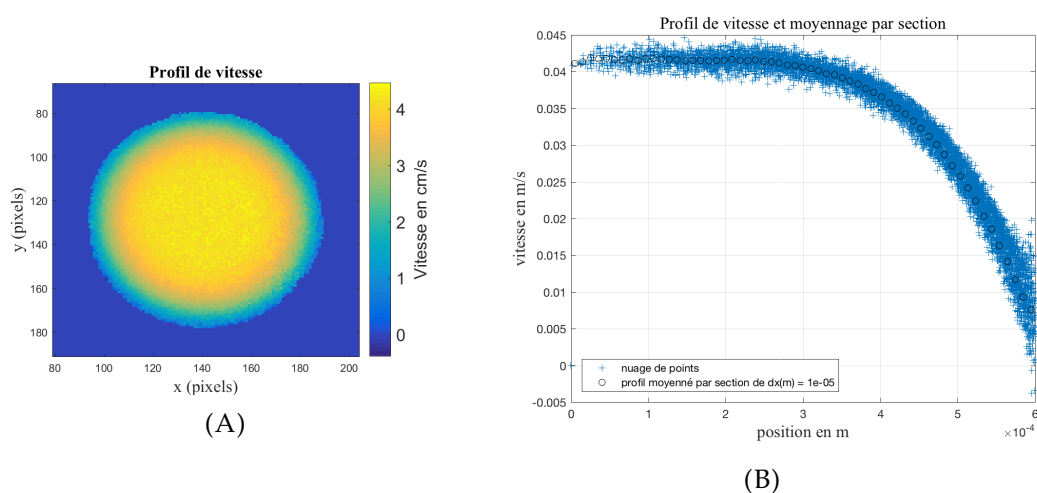


FIGURE D.5 – Capillaire de diamètre 1.2 mm débit de l'émulsion 2 mL/min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

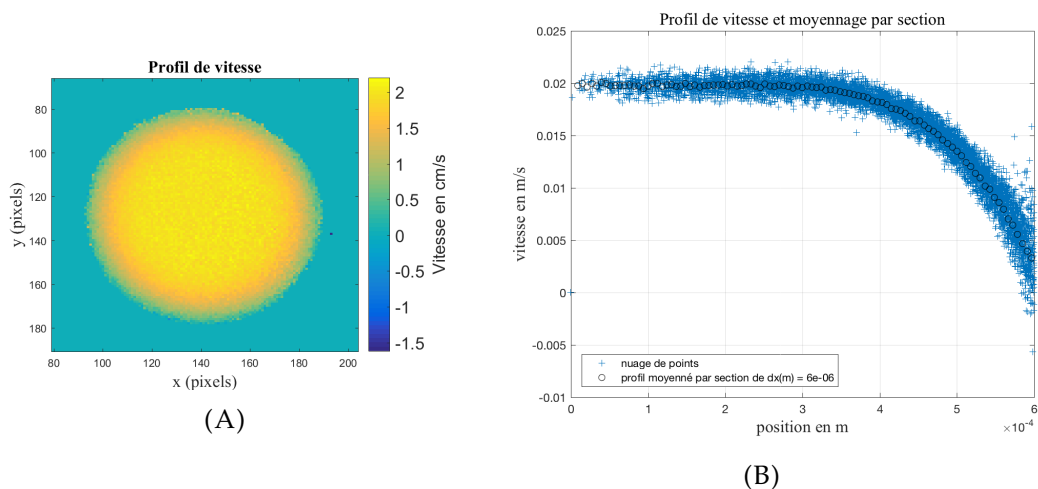


FIGURE D.6 – Capillaire de diamètre 1.2mm débit de l'émulsion 1 mL/ min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

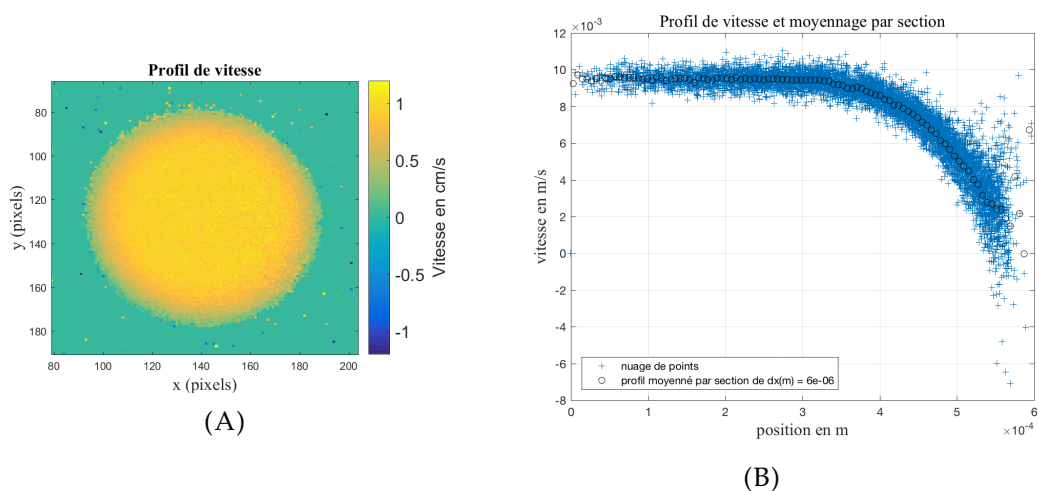


FIGURE D.7 – Capillaire de diamètre 1.2mm débit de l'émulsion 0.5 mL/ min. (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire (émulsion F4). (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

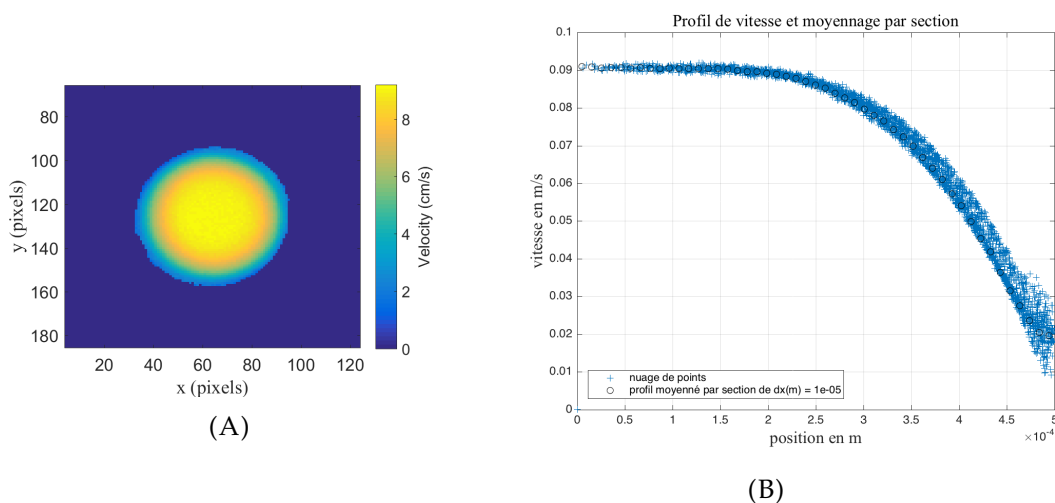


FIGURE D.8 – Capillaire de diamètre 1 mm débit de l'émulsion 3 mL/ min (émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

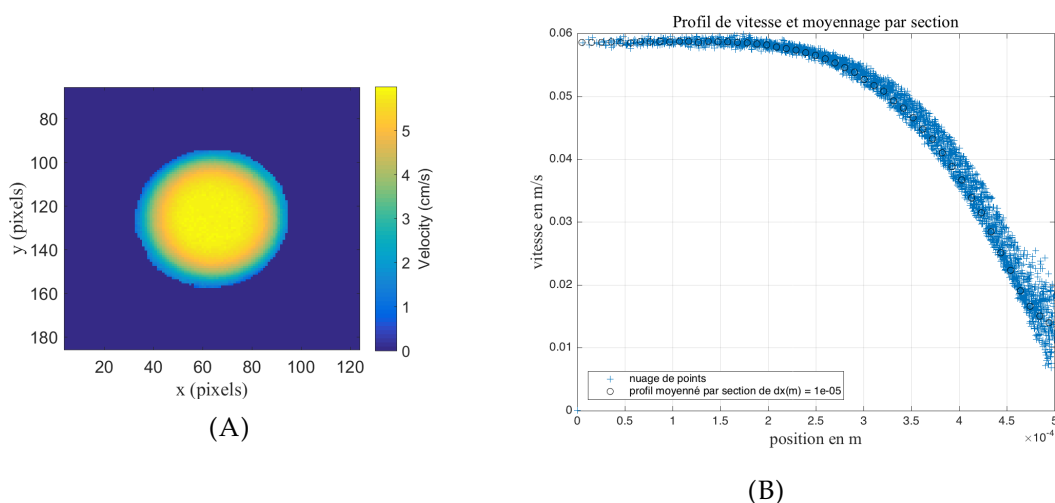


FIGURE D.9 – Capillaire de diamètre 1 mm débit de l'émulsion 2 mL/ min (émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

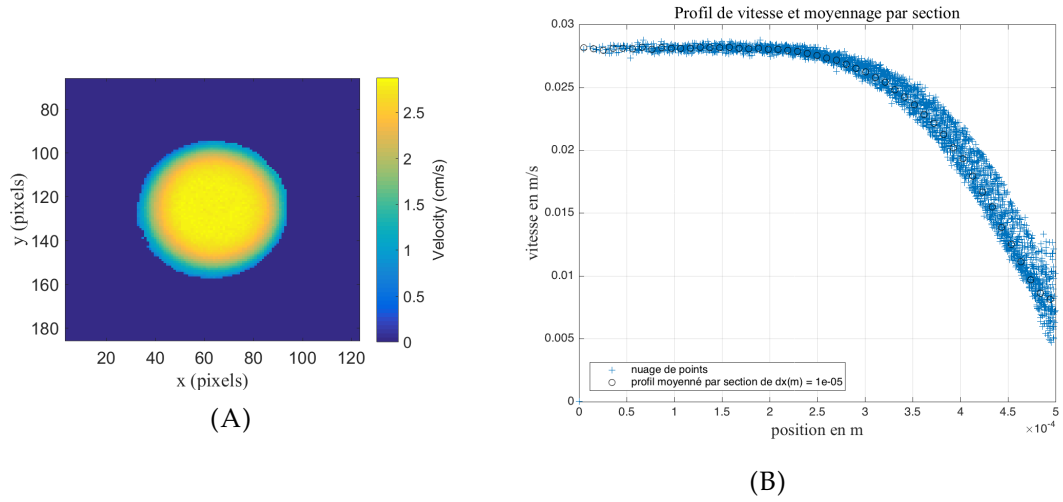


FIGURE D.10 – Capillaire de diamètre 1 mm débit de l'émulsion 1 mL/ min (émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

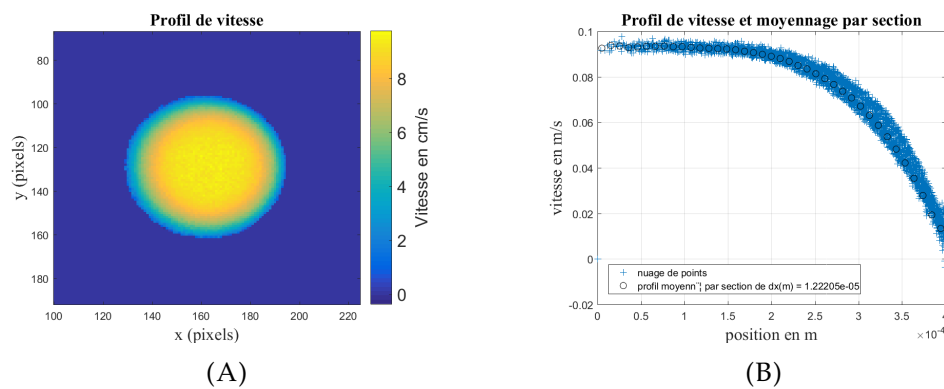


FIGURE D.11 – Capillaire de diamètre 0.8 mm débit de l'émulsion 2 mL/ min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

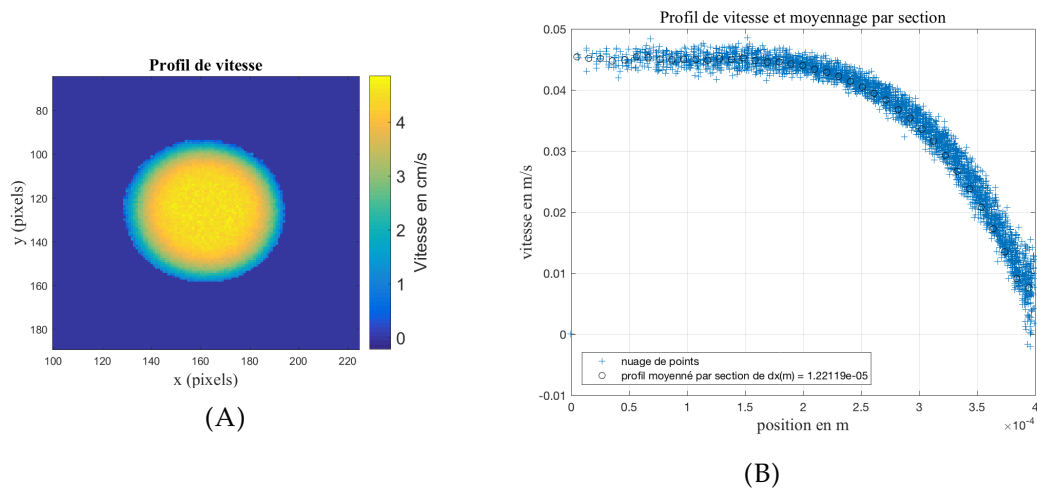


FIGURE D.12 – Capillaire de 0.8 mm débit de l'émulsion 1 mL/ min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

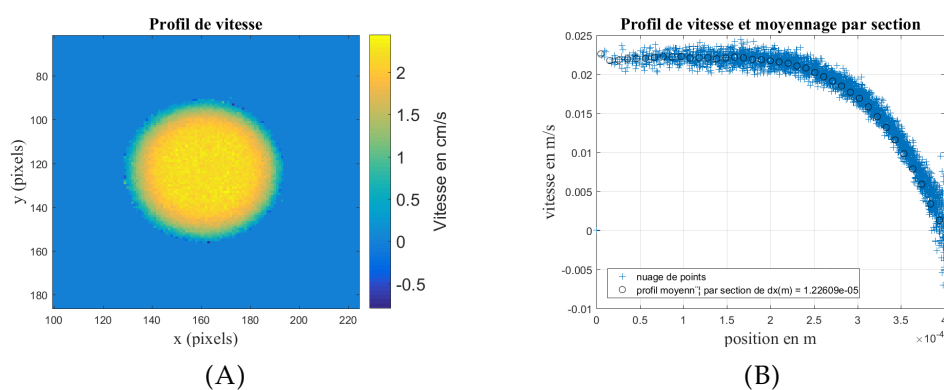


FIGURE D.13 – Capillaire de 0.8 mm débit de l'émulsion 0.5 mL/ min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

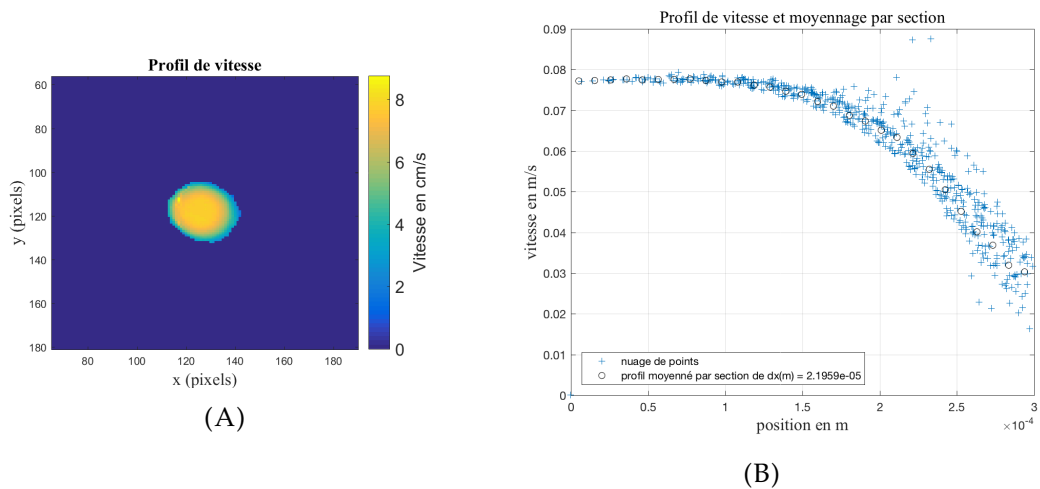


FIGURE D.14 – Capillaire de diamètre 0.6 mm débit de l'émulsion 1.2 mL/min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

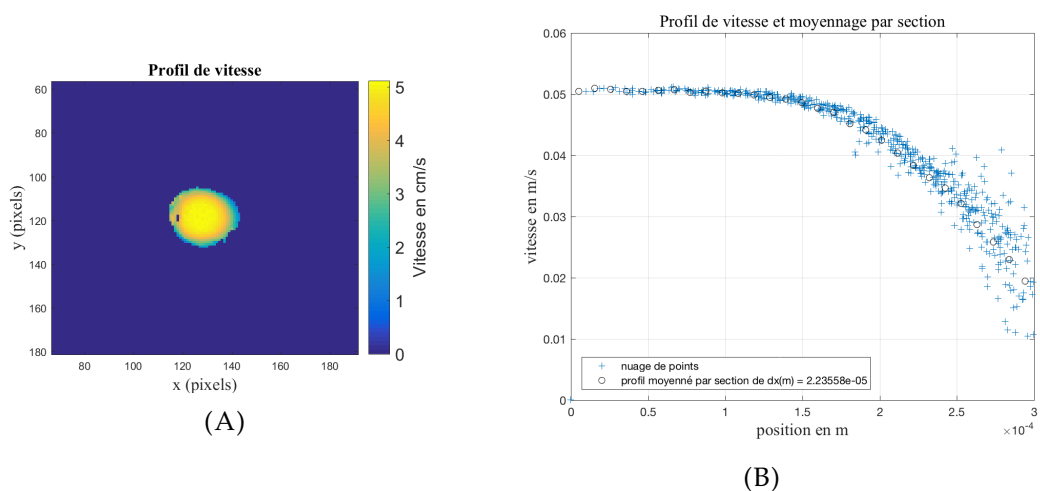


FIGURE D.15 – Capillaire de diamètre 0.6 mm débit de l'émulsion 0.8 mL/min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

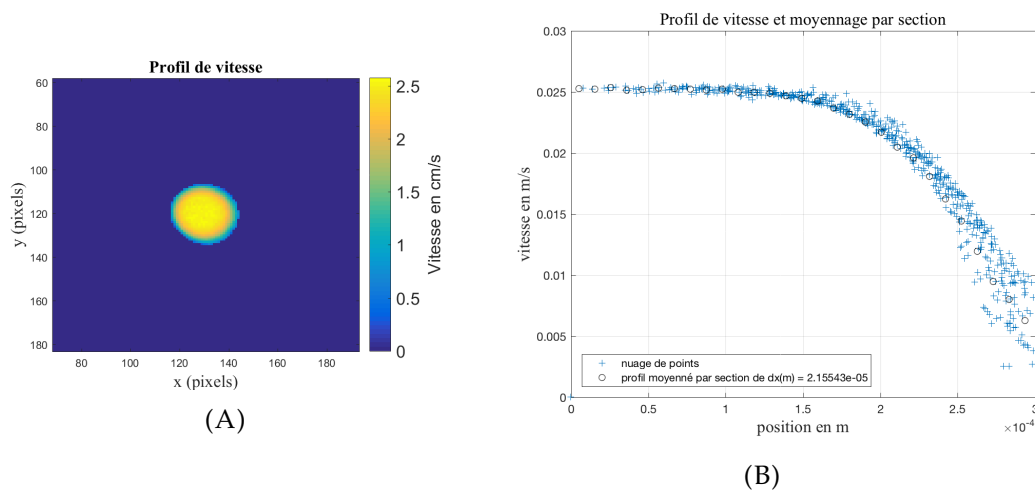


FIGURE D.16 – Capillaire de diamètre 0.6 mm débit de l'émulsion 0.4 mL/ min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

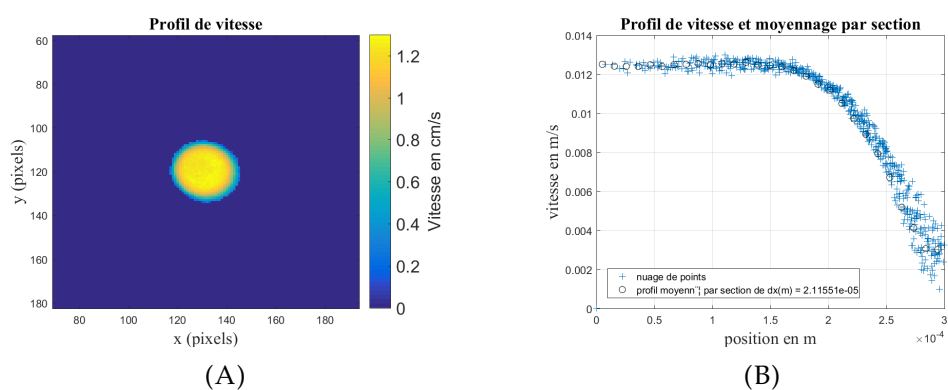


FIGURE D.17 – Capillaire de diamètre 0.6 mm débit de l'émulsion 0.2 mL/ min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

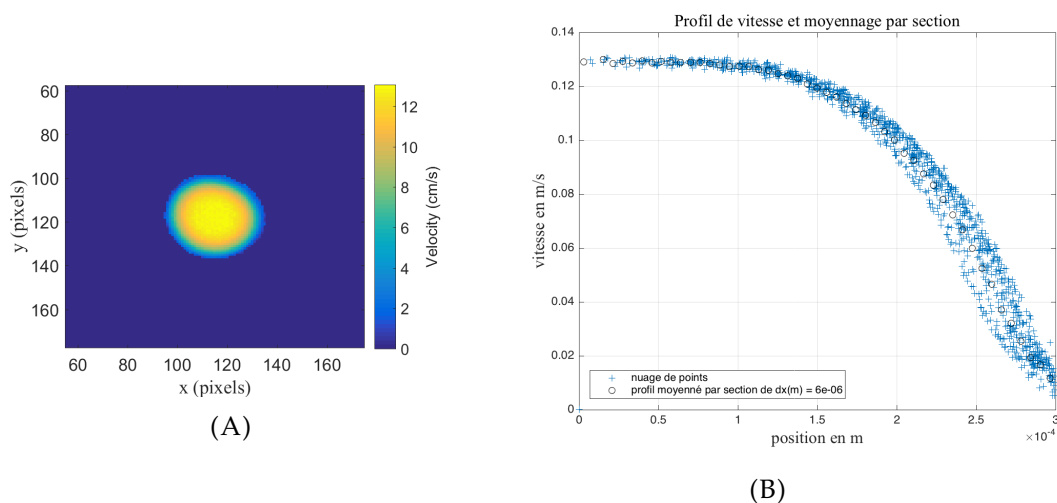


FIGURE D.18 – Capillaire de diamètre 0.6 mm débit de l'émulsion 1.5 mL/ min (émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

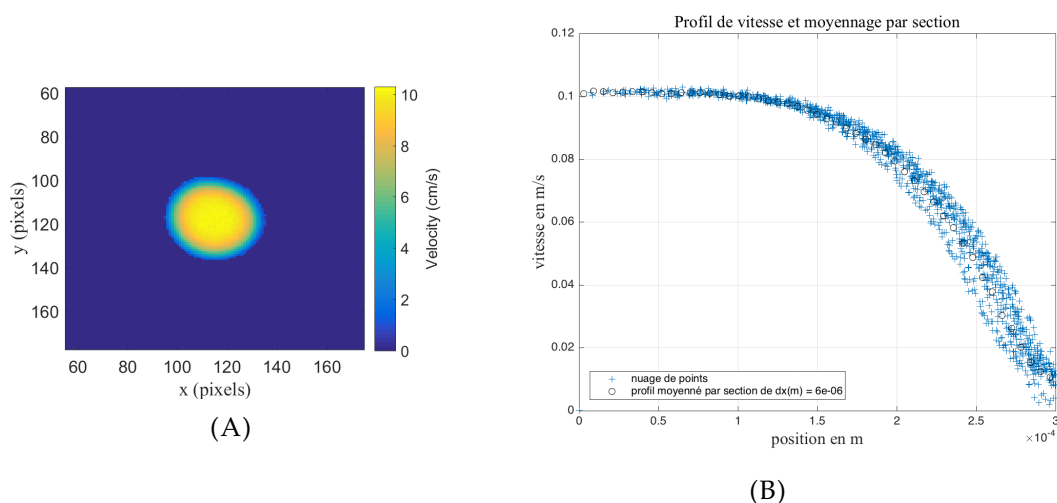


FIGURE D.19 – Capillaire de diamètre 0.6 mm débit de l'émulsion 1.2 mL/ min (émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

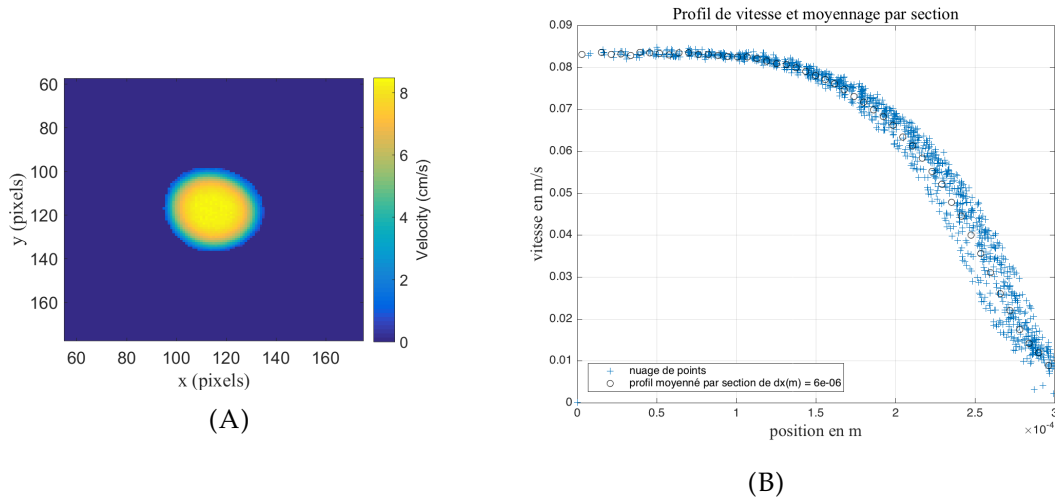


FIGURE D.20 – Capillaire de diamètre 0.6 mm débit de l'émulsion 1 mL/ min (émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

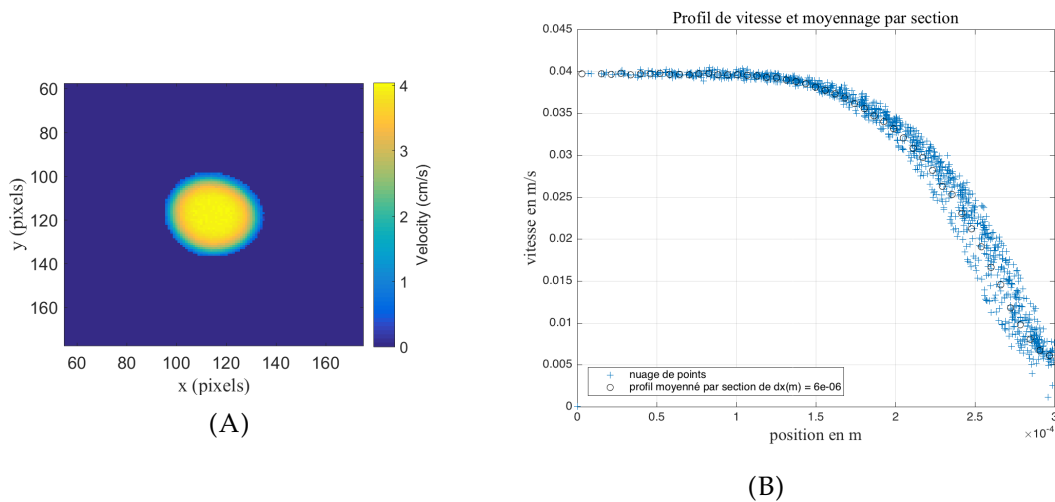


FIGURE D.21 – Capillaire de diamètre 0.6 mm débit de l'émulsion 0.5 mL/ min (émulsion F5). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

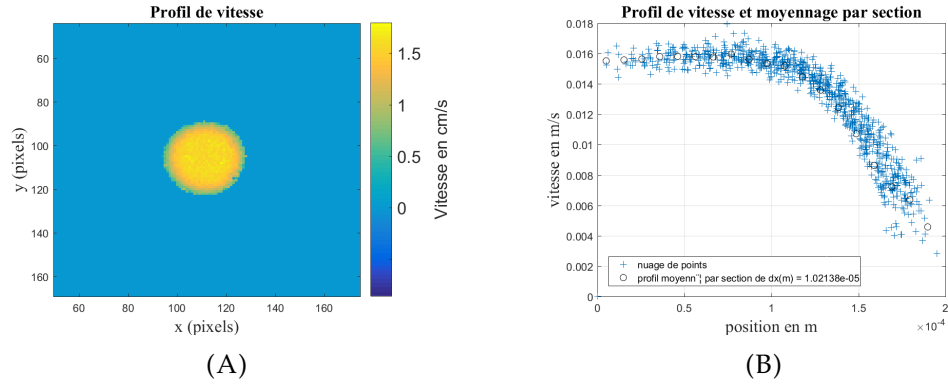


FIGURE D.22 – Capillaire de diamètre 0.4 mm débit de l'émulsion 0.1 mL/ min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

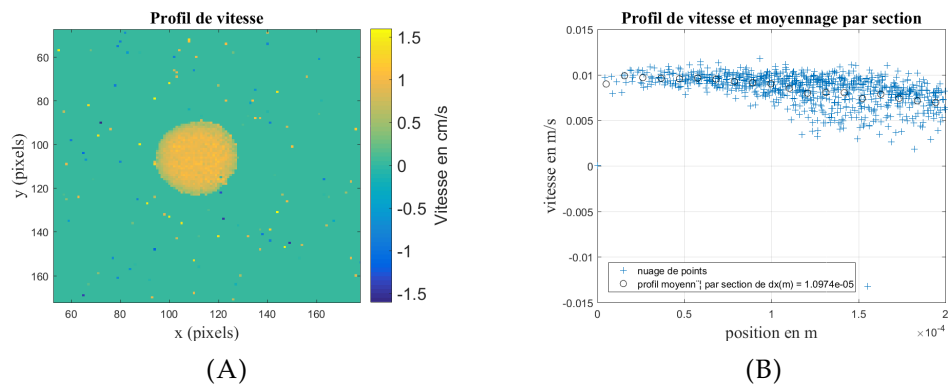


FIGURE D.23 – Capillaire de diamètre 0.4 mm débit de l'émulsion 0.06 mL/ min (émulsion F4). (A) Carte de vitesse dans la section du capillaire. (B) Profil de vitesse en fonction du rayon (nuage de points) et profil de vitesse moyen.

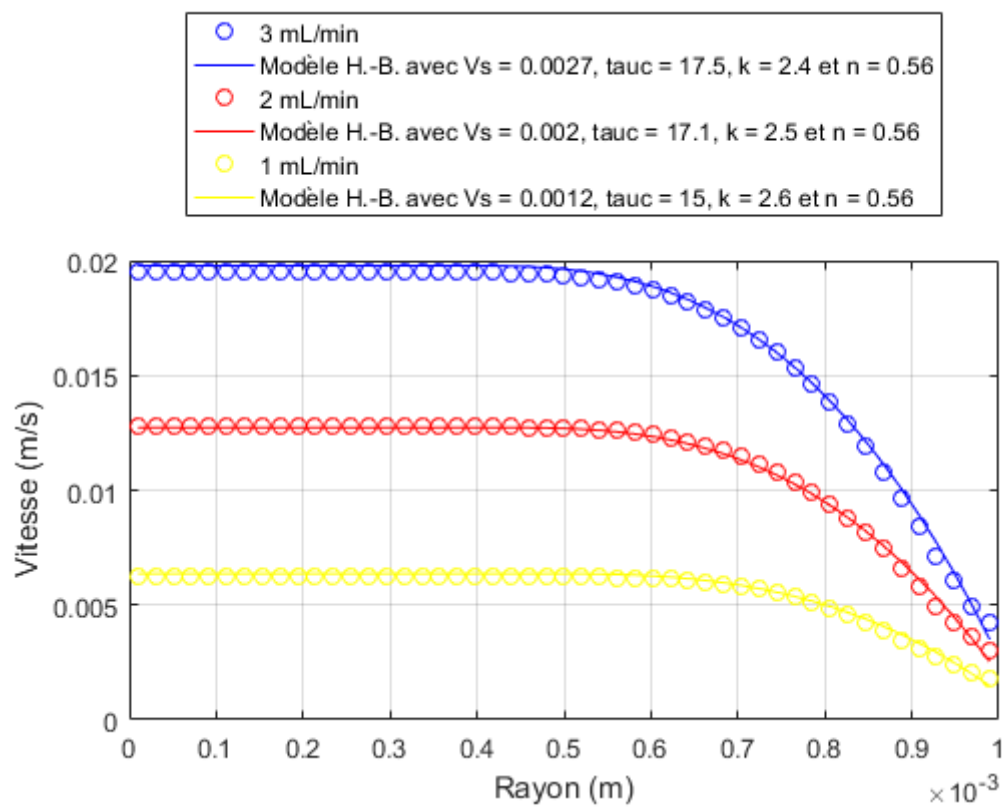


FIGURE D.24 – Profils de vitesse moyens des figures D.1B D.2B et D.3B (capillaire de diamètre 2 mm) et leur modélisation par le modèle d'Herschel Bulkley

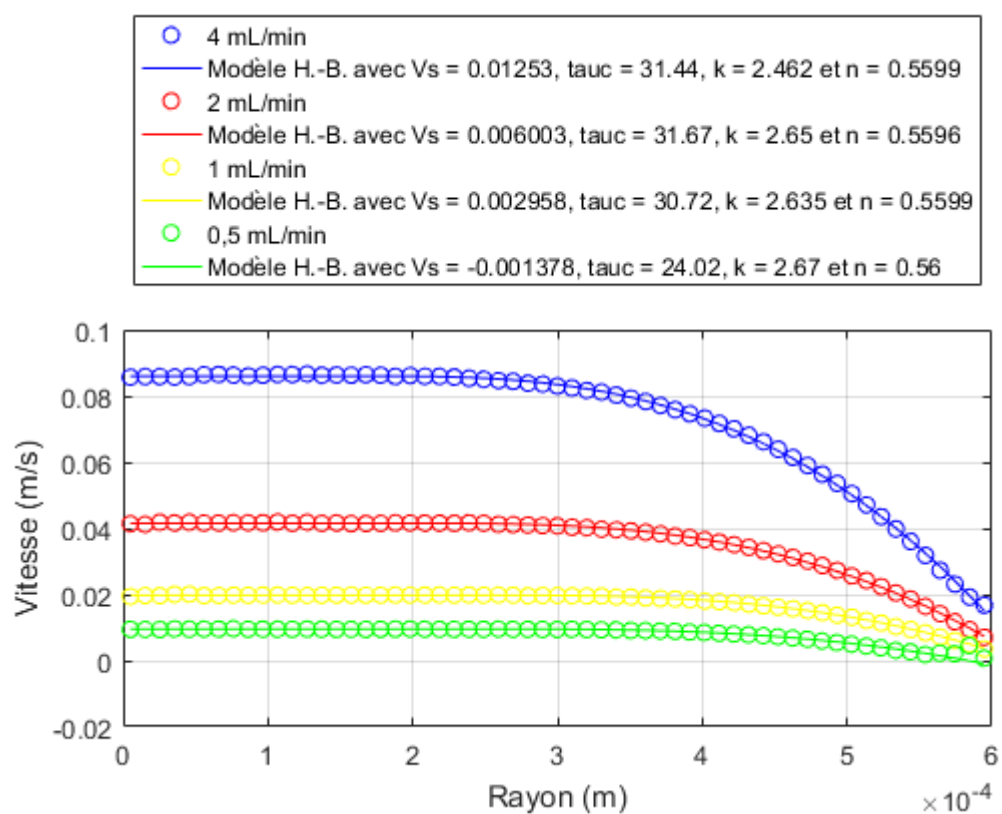


FIGURE D.25 – Profils de vitesse moyens des figures D.4B D.5B D.6B et D.7B (capillaire de diamètre 1.2 mm) et leur modélisation par le modèle d'Herschel Bulkley

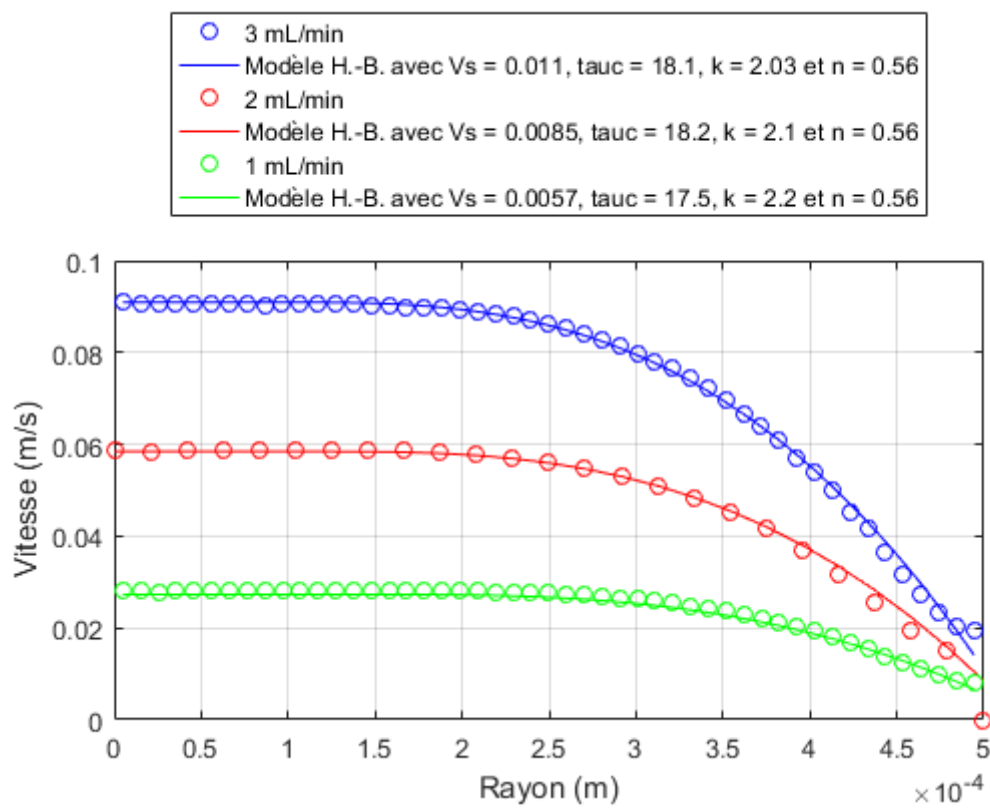


FIGURE D.26 – Profils de vitesse moyens des figures D.8B D.9B et D.10B (capillaire de diamètre 1 mm) et leur modélisation par le modèle d’Herschel Bulkley

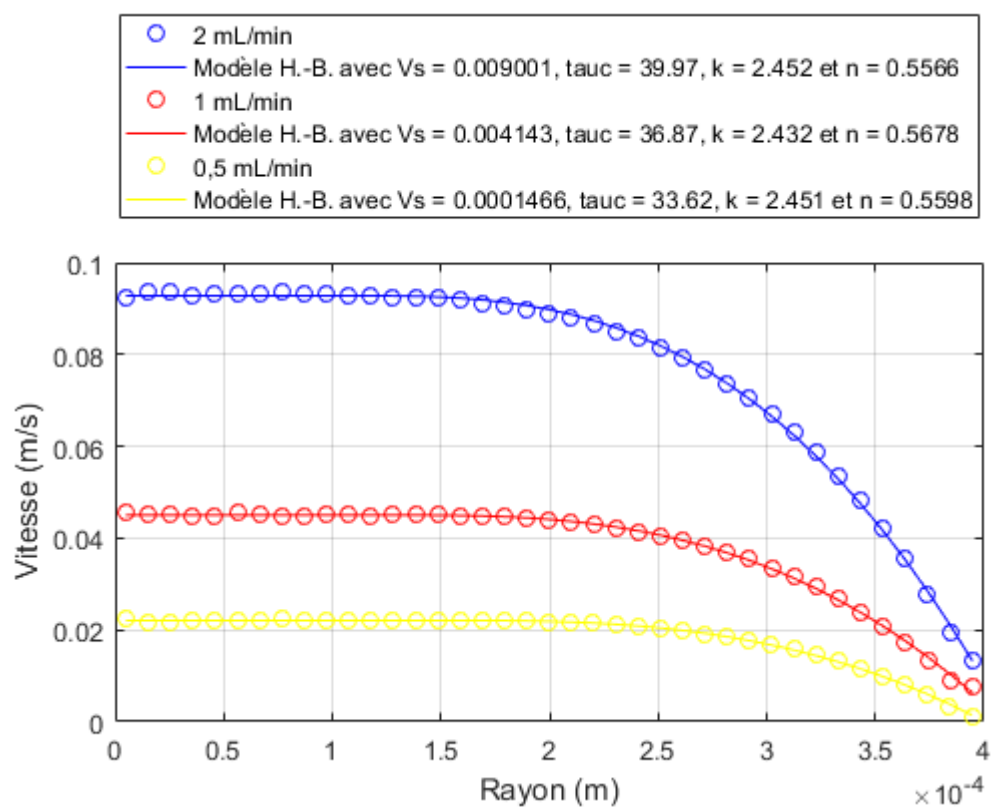


FIGURE D.27 – Profils de vitesse moyens des figures D.11B D.12B et D.13B (capillaire de diamètre 0.8 mm) et leur modélisation par le modèle d'Herschel Bulkley

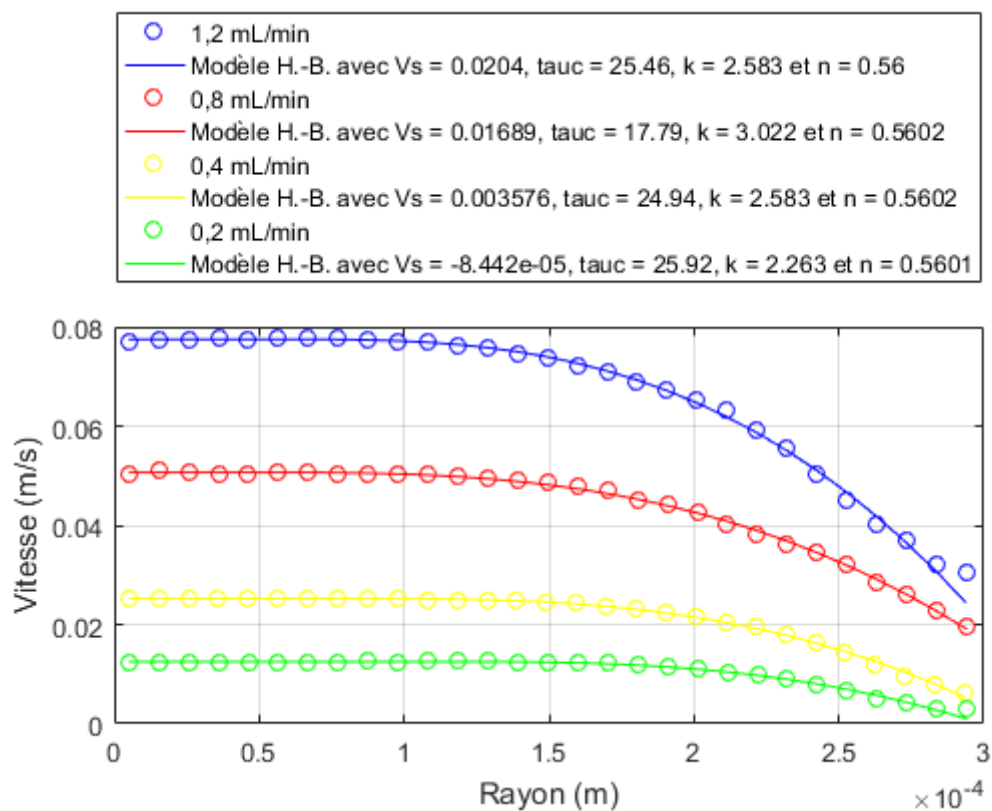


FIGURE D.28 – Profils de vitesse moyens des figures D.14B, D.15B, D.16B et D.17B (capillaire de diamètre 0.6 mm) et leur modélisation par le modèle d'Herschel Bulkley

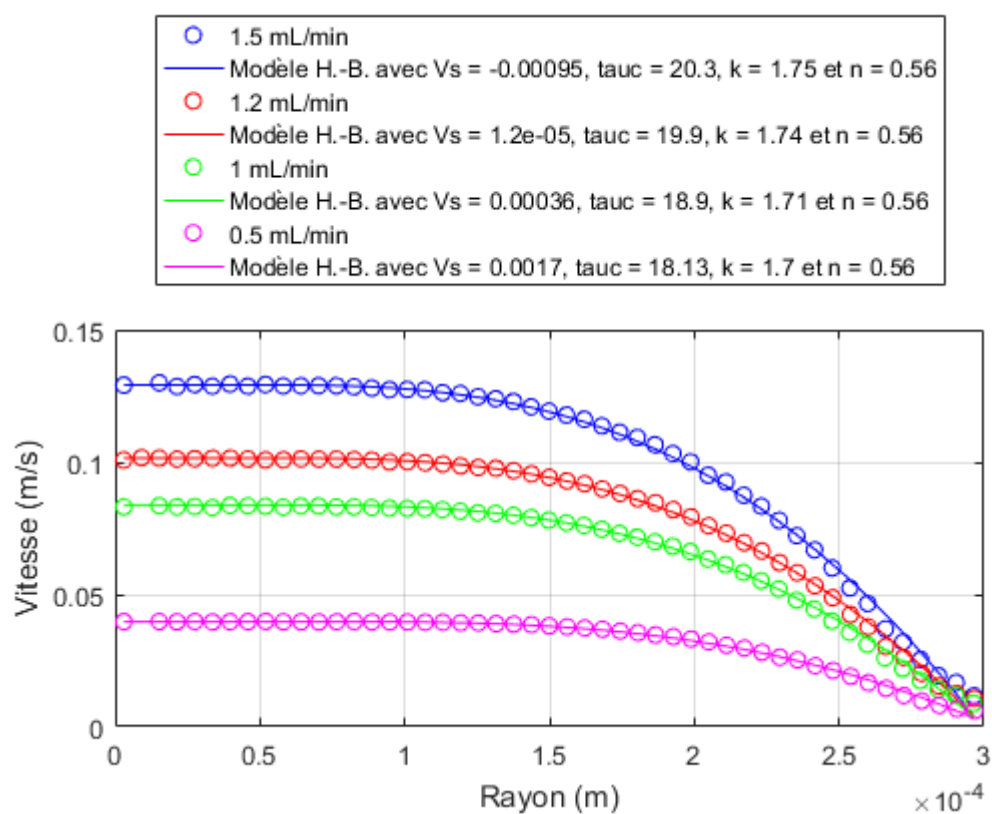


FIGURE D.29 – Profils de vitesse moyens des figures D.18B, D.19B, D.20B et D.21B (capillaire de diamètre 0.6 mm) et leur modélisation par le modèle d'Herschel Bulkley

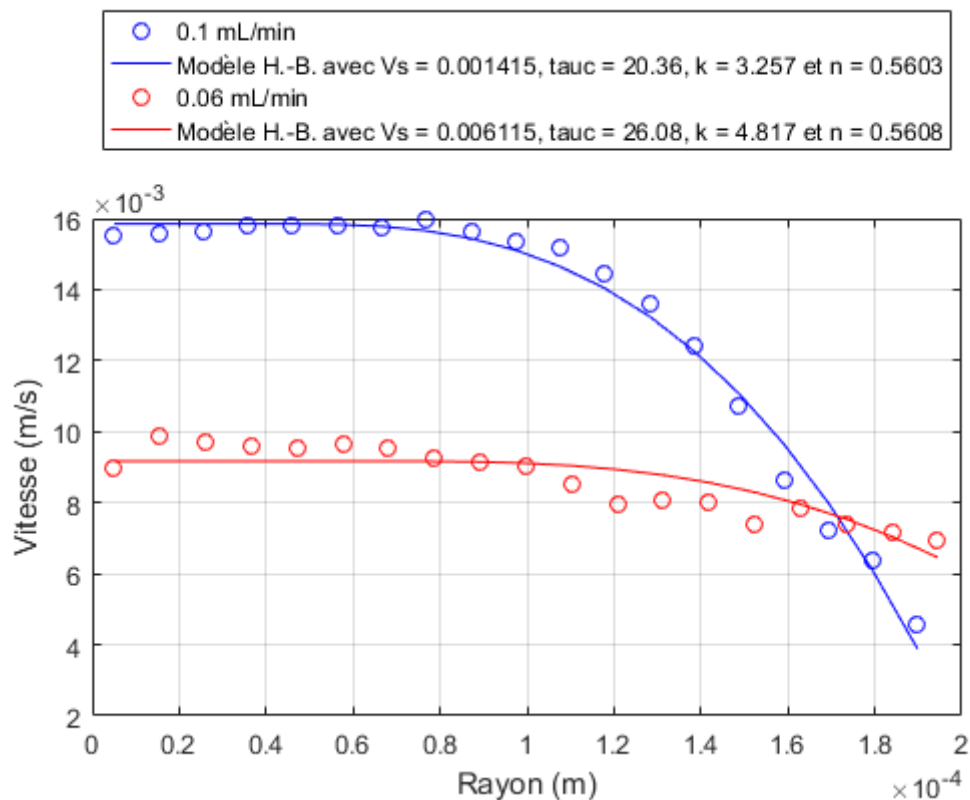


FIGURE D.30 – Profils de vitesse moyens des figures D.22B et D.23B (capillaire de diamètre 0.4 mm) et leur modélisation par le modèle d'Herschel Bulkley

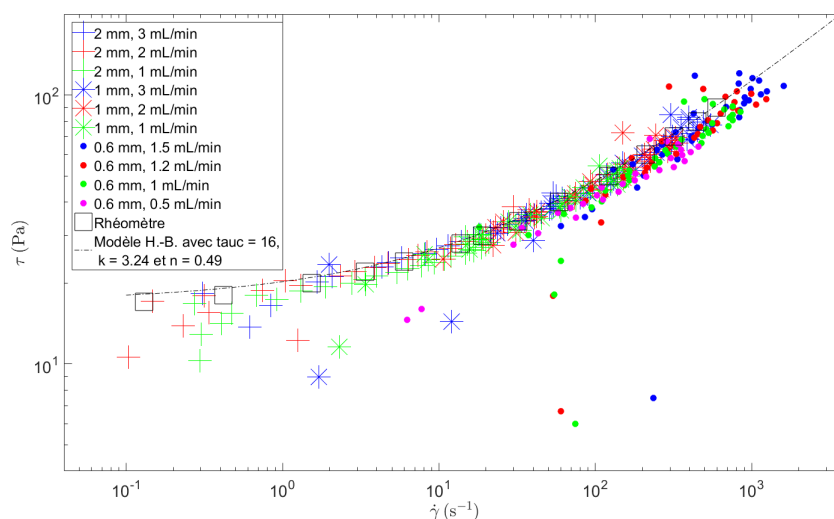


FIGURE D.31 – Courbes d'écoulement déduites des profils de vitesse de l'émulsion F5 dans des capillaires de diamètres 2 mm, 1 mm et 0.6 mm (croix, étoiles et points) et celle mesurée au rhéomètre (carrés noirs) : la ligne pointillée correspond à la modélisation de la courbe d'écoulement du rhéomètre avec le modèle d'Herschel-Bulkley.

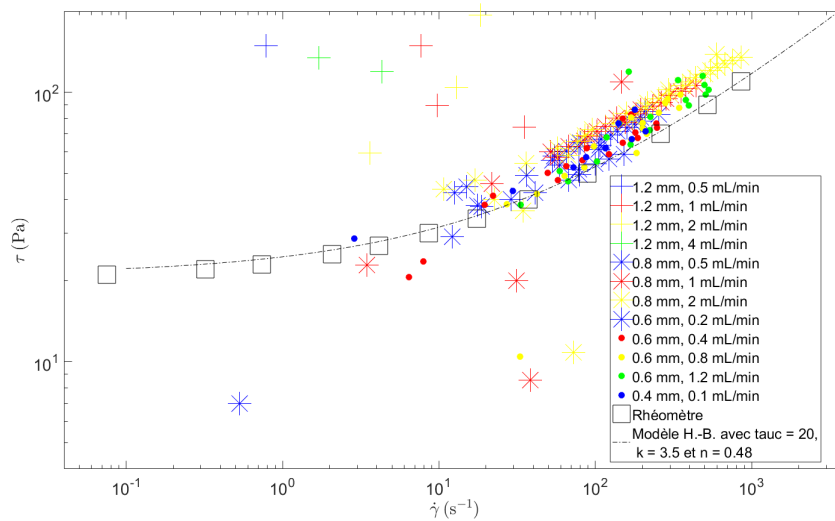


FIGURE D.32 – Courbes d'écoulement déduites des profils de vitesse de l'émulsion F4 dans des capillaires de diamètres 1.2 mm, 0.8 mm, 0.6 mm et 0.4 mm (croix, étoiles et points) et celle mesurée au rhéomètre (carrés noirs) : la ligne pointillée correspond à la modélisation de la courbe d'écoulement du rhéomètre avec le modèle d'Herschel-Bulkley.

D.2 Écoulement dans une cellule de Couette

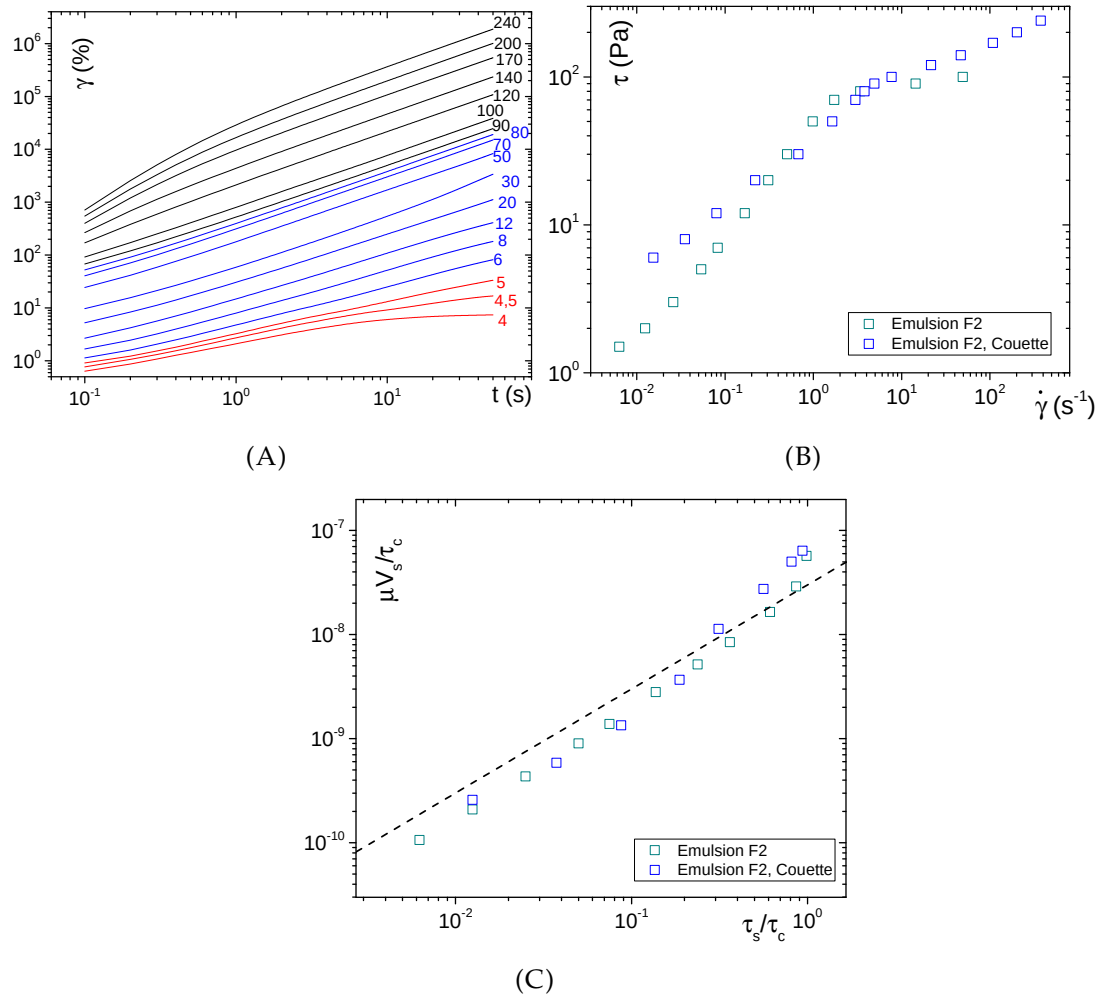


FIGURE D.33 – (A) Fluage de l'émulsion F2 dans une géométrie Couette avec le cylindre intérieur en PMMA lisse; les niveaux de contrainte imposés sont indiqués en Pa sur la figure; on distingue le régime d'arrêt (rouge), le régime de glissement (bleu) et le régime de cisaillement (noir). (B) Courbe d'écoulement déduite du fluage sur la figure D.33A (bleu) et courbe d'écoulement de l'émulsion F2 sur une surface de PMMA avec la géométrie plan-plan (cyan foncé). (C) Lois de glissement déduites de la figure D.33B; la ligne pointillée de pente 1 en échelle log-log correspond au cisaillement d'un fluide newtonien d'épaisseur $\delta = 30$ nm.

La figure D.33 montre le fluage, la courbe d'écoulement et la loi de glissement de l'émulsion F2 dans une cellule Couette au rhéomètre. Ces données permettent de comparer et compléter les mesures de vitesse en IRM avec la même géométrie et même type de surface. Nous avons ajouté les données avec la même surface mais avec une géométrie en plan-plan pour voir un éventuel impact de la géométrie sur la courbe d'écoulement et le glissement. Sur la figure D.33B on voit la courbure qui sépare le régime de glissement et le régime de cisaillement est visible sur chaque courbe d'écoulement, indiquant que le glissement est toujours présent. La valeur de τ'_c en Couette est plus élevée qu'en plan-plan, mais comme les deux surfaces n'ont pas été polies sous la même condition et leur rugosité n'a pas été bien contrôlée, on

ne peut pas conclure sur l'effet de la géométrie sur τ'_c . Dans le régime de cisaillement, on voit que la courbe d'écoulement en plan-plan s'arrête quand le gradient de vitesse est environ 100 s^{-1} . Comme on ne contrôle pas la forme de l'échantillon à la périphérie pour cette géométrie, quand le matériau commence à se creuser au bord vers le centre les mesures ne sont plus valables et on arrête l'expérience. On observe également que la courbe d'écoulement en Couette (bleu) passe au dessus de celle en plan-plan (rouge). Cette différence suggère que le creusement apparaît sans doute assez tôt au début du régime de cisaillement pour la géométrie plan-plan, où on surestime la contrainte pour le même gradient de vitesse. Ainsi on pense que la courbe d'écoulement mesurée en Couette reflète mieux la réalité dans ce régime que la géométrie plan-plan. Les lois de glissement sont montrées sur la figure D.33C. On obtient encore une fois la loi de glissement 3.4, avec δ de l'émulsion inverse légèrement inférieur à 30 nm. La loi de glissement avec la géométrie Couette est confondue avec celle mesurée en plan-plan pour un long intervalle de contrainte ; à l'approche de la contrainte seuil, la vitesse de glissement en Couette connaît une croissance rapide. Cela suggère que ce changement de la composition chimique de la surface n'a pas d'impact sur la loi de glissement.

Annexe E

Élongation

E.1 Élongation du bulk

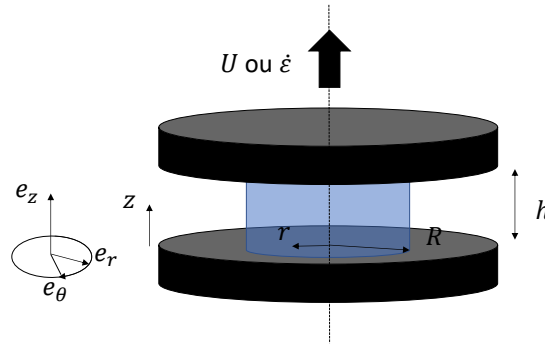


FIGURE E.1 – Élongation d'un fluide à seuil entre deux plans

Les configurations précédentes regardent la propriété du fluide lors du cisaillement. Autrement dit ces techniques mesurent les composants non diagonaux du déviateur du tenseur de contraintes et du tenseur de déformation. Pour que les composants diagonaux de ces tenseurs soient non nuls, il est nécessaire de faire subir au matériau un écoulement d'élongation. Pour cela on place le fluide d'un volume Ω entre deux plans parallèles, et on fait monter le plan supérieur avec une vitesse $U = dh/dt$ suivant la direction e_z avec h la distance entre deux plans. Le matériau s'écoule suivant la direction e_z tout en se rassemblant vers le centre. En pratique, quand le rapport d'aspect initial h_0/R_0 est grand, le matériau se sépare très en deux cônes. On se place donc à un petit rapport d'aspect initial. Dans un premier temps on suppose que le matériau adhère aux surfaces. Pour un élément de volume du fluide défini par dr , $r d\theta$ et h , l'équation du bilan de la quantité du mouvement s'écrit :

$$\frac{\partial p}{\partial r} = -\frac{2\tau}{h} \quad (\text{E.1})$$

où p est la pression dans le matériau, r la distance de l'élément du fluide par rapport au centre et τ la contrainte de cisaillement appliquée à cet élément. Pour un écoulement suffisamment lent on suppose que $\tau = \tau_c$. On en déduit l'expression de la pression :

$$p = \frac{2\tau_c}{h} (r - R) \quad (\text{E.2})$$

En l'intégrant sur toute la surface de contact on obtient la force totale exercée sur le plateau supérieur :

$$F = \frac{2\pi R^3 \tau_c}{3h} \quad (\text{E.3})$$

En utilisant la conservation de la masse on réécrit cette force sous la forme :

$$F = \frac{2\Omega^{\frac{3}{2}} \tau_c}{3\pi^{\frac{1}{2}} h^{\frac{5}{2}}} \quad (\text{E.4})$$

avec le volume de l'échantillon Ω . On voit que la force varie en $h^{-5/2}$. Néanmoins, l'interface entre le matériau et l'air à la périphérie est instable : lorsque le plateau supérieur monte, l'air pénètre dans le fluide sous forme de doigt, et le matériau se sépare en deux très rapidement. Cette technique ne permet pas de mesurer la contrainte d'élongation sur une large gamme de rapports d'aspect [131].

Pour avoir un écoulement d'élongation durant un long intervalle de rapport d'aspect, on introduit le glissement aux surfaces en contact avec le matériau. Le glissement réduit l'adhérence du matériaux sur les surfaces. Quand le plateau supérieur monte, on voit que le matériau se rassemble vers le centre tout en gardant sa forme cylindrique, ce qui correspond à un écoulement d'élongation uniaxiale. Pour décrire la dynamique du matériau pendant l'élongation, on définit le taux de déformation :

$$\dot{\epsilon} = \frac{U}{h} = \frac{dh}{dt} \frac{1}{h} \quad (\text{E.5})$$

Le champ de vitesse s'écrit, en coordonnées cylindriques :

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} -r\dot{\epsilon}/2 \\ 0 \\ z\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (\text{E.6})$$

D'après l'équation A.14 à la section A.1 de l'annexe A, le tenseur du taux de déformation s'écrit :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -\dot{\epsilon}/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (\text{E.7})$$

et son second invariant :

$$D_{II} = -\frac{3\dot{\epsilon}^2}{4} \quad (\text{E.8})$$

Compte tenu de l'expression du second invariant E.8, nous pouvons comparer le deuxième terme et le troisième terme du membre de droite du tenseur de contrainte A.19 à la section A.2 de l'annexe A quand $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$, i.e., le terme lié à la transition des régimes solide-liquide (qu'on peut appeler aussi "terme plastique") :

$$\tau_c \frac{\mathbf{D}}{\sqrt{-D_{II}}} = \frac{\tau_c \dot{\epsilon}}{\sqrt{-D_{II}}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{E.9})$$

Matériaux	τ_c	k	n	$\frac{\tau_c \dot{\epsilon}}{\sqrt{-D_{II}}}$ avec $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$	$\frac{2^n k \dot{\epsilon}}{(\sqrt{-D_{II}})^{1-n}}$ avec $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$
Emulsion A3	72	12.2	0.34	83	3.6
Emulsion A4	43	5.4	0.45	50	1
Emulsion A6	19	4.8	0.43	22	1
Emulsion D	122	14	0.41	141	3.1
Carbopol à 0.42w%	50	13.7	0.42	58	2.9
Ketchup	24	1.7	0.57	28	0.01
Moutarde	54	11.5	0.44	62	2.2

TABLE E.1 – Paramètres des matériaux déterminés à partir des courbes d'écoulement mesurées au rhéomètre avec surfaces rugueuses et termes du tenseur de contrainte (équation A.19 de l'annexe A).

et le terme lié à la résistance hydrodynamique :

$$F(D_{II}) \mathbf{D} = \frac{2^n k \dot{\epsilon}}{(\sqrt{-D_{II}})^{1-n}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{E.10})$$

La validité de cette comparaison est sous l'hypothèse que le modèle décrit par l'équation A.19, basé sur le modèle d'écoulement en cisaillement simple et le critère de Von Mises, soit valide. La comparaison est montrée sur la table E.1 pour certains des matériaux. On constate que le terme plastique prédomine toujours : pour un taux de déformation $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$, le rapport est toujours moins de 5%. Quand on augmente le taux de déformation, le terme hydrodynamique prédomine toujours : pour un taux de déformation $\dot{\gamma}$ à 0.01 s^{-1} , ce qui veut dire que le rapport sera multiplié par environ $4^{0.45} \approx 1.87$, le rapport sera toujours en dessous de 10%. On peut maintenant négliger le terme hydrodynamique. Le tenseur de contrainte se simplifie en :

$$\boldsymbol{\Sigma} \approx -p \mathbf{I} + \frac{\tau_c}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (\text{E.11})$$

E.2 Couche de glissement

Quand le rapport d'aspect est petit, l'écoulement radial du fluide newtonien dans les couches de glissement contribue largement aux mesures de force normal. L'équation du bilan de la quantité de mouvement sur un élément de volume en anneau s'écrit :

$$\frac{\partial p}{\partial r} = -\frac{\tau}{z} \quad (\text{E.12})$$

En même temps nous avons :

$$\tau = \mu \frac{\partial v}{\partial z} \quad (\text{E.13})$$

où v est la vitesse radiale dans les couches de glissement. Comme l'épaisseur de ces couches est petite, la pression ne varie pas beaucoup en z . Intégrer l'équation E.12

entre $z = 0$ (interface couche de glissement - bulk) et $z = \delta$ (interface couche de glissement - paroi) donne :

$$v(r, z) = \frac{\partial p}{2\mu \partial r} (z^2 - r^2) \quad (\text{E.14})$$

La vitesse radiale $v(r, z)$ est celle du bulk (équation E.6), i.e.,

$$v(r, z) = -\frac{r\varepsilon}{2} = -\frac{rU}{2h} \quad (\text{E.15})$$

On en déduit :

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{r\mu U}{h\delta^2} \quad (\text{E.16})$$

et finalement

$$p = p_R + \frac{\mu U}{2h\delta^2} (r^2 - R^2) \quad (\text{E.17})$$

avec la chute de la pression de Laplace à l'interface liquide-air due à la courbure $p_R = p(R)$. En intégrant E.17 sur toute la surface on obtient l'expression de la force appliquée au plateau supérieur :

$$F = -\frac{p_R \Omega}{h} + \frac{\mu}{4\pi} \frac{\Omega^2}{h^3 \delta^2} U = -\frac{p_R \Omega}{h} + \frac{\mu}{4\pi} \frac{\dot{\varepsilon} \Omega^2}{h^2 \delta^2} \quad (\text{E.18})$$

E.3 Ensemble des données

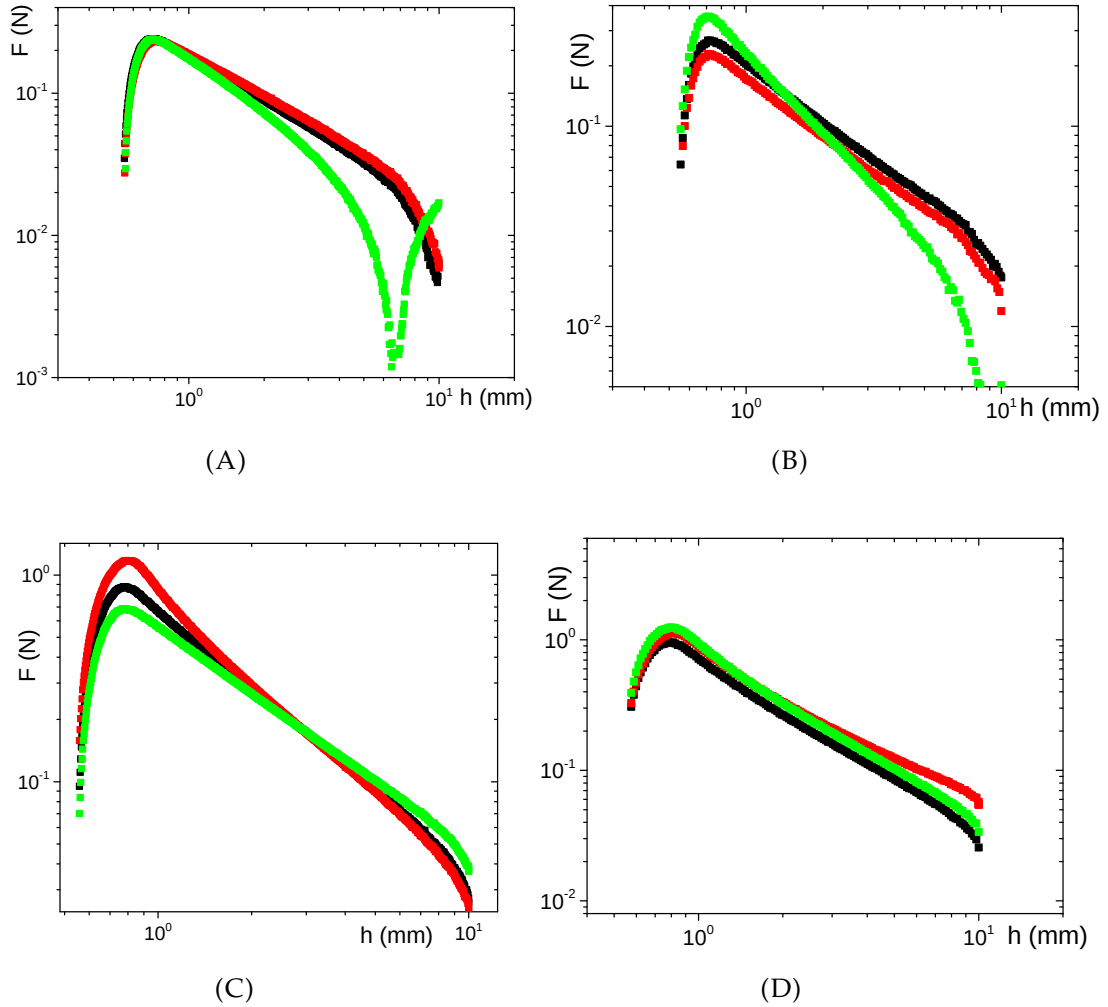


FIGURE E.2 – Force normale mesurée F en fonction du gap h pour 3 tests avec l'émulsion A3 (voir la table 2.2 à la section 2.1.1 du chapitre 2). (A) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (B) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$. (C) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (D) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$.

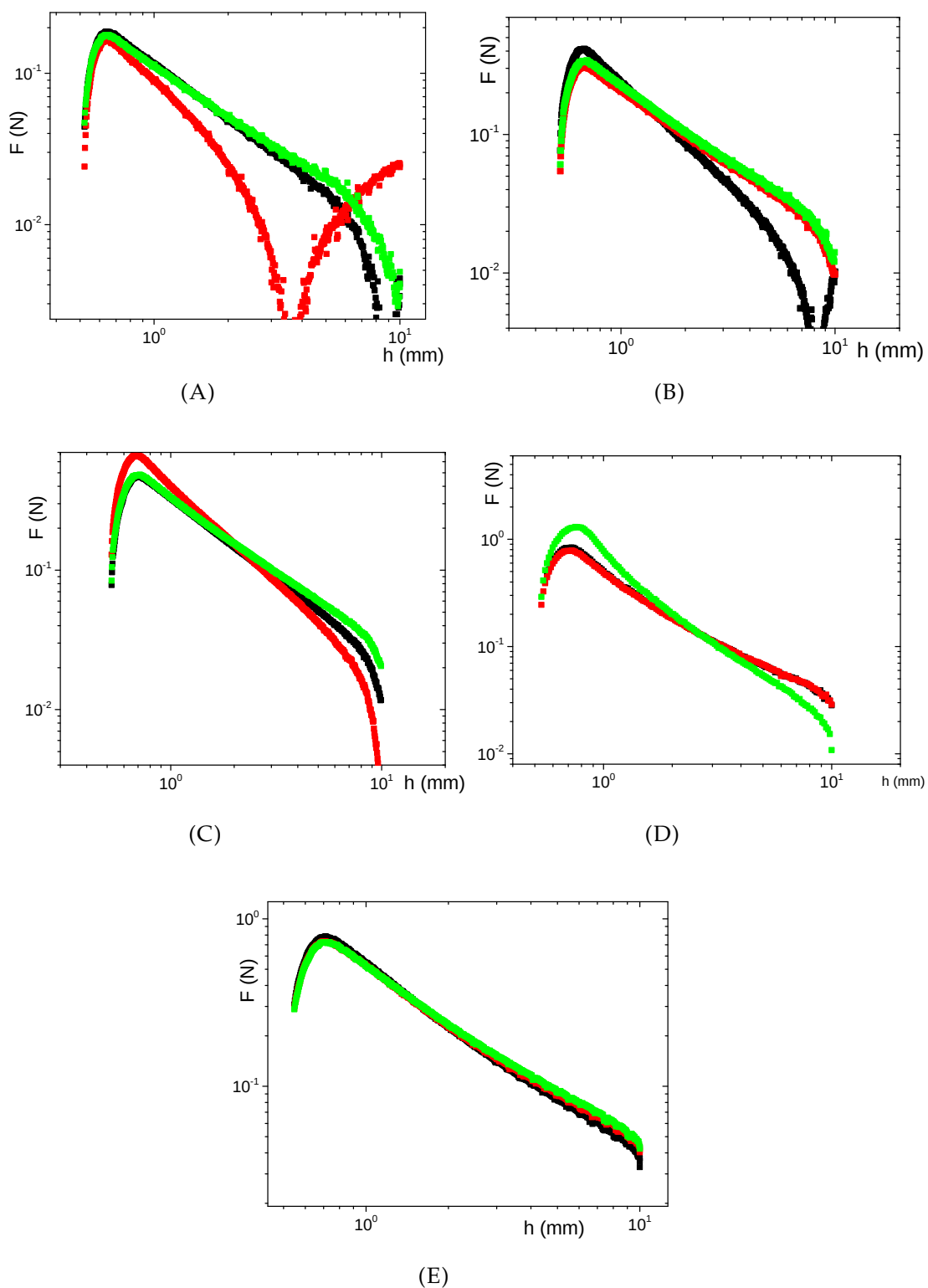


FIGURE E.3 – Force normale mesurée F en fonction du gap h pour plusieurs tests avec l'émulsion A4. (A) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (B) $\Omega = 2 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (C) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (D) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$. (E) $\Omega = 4 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$.

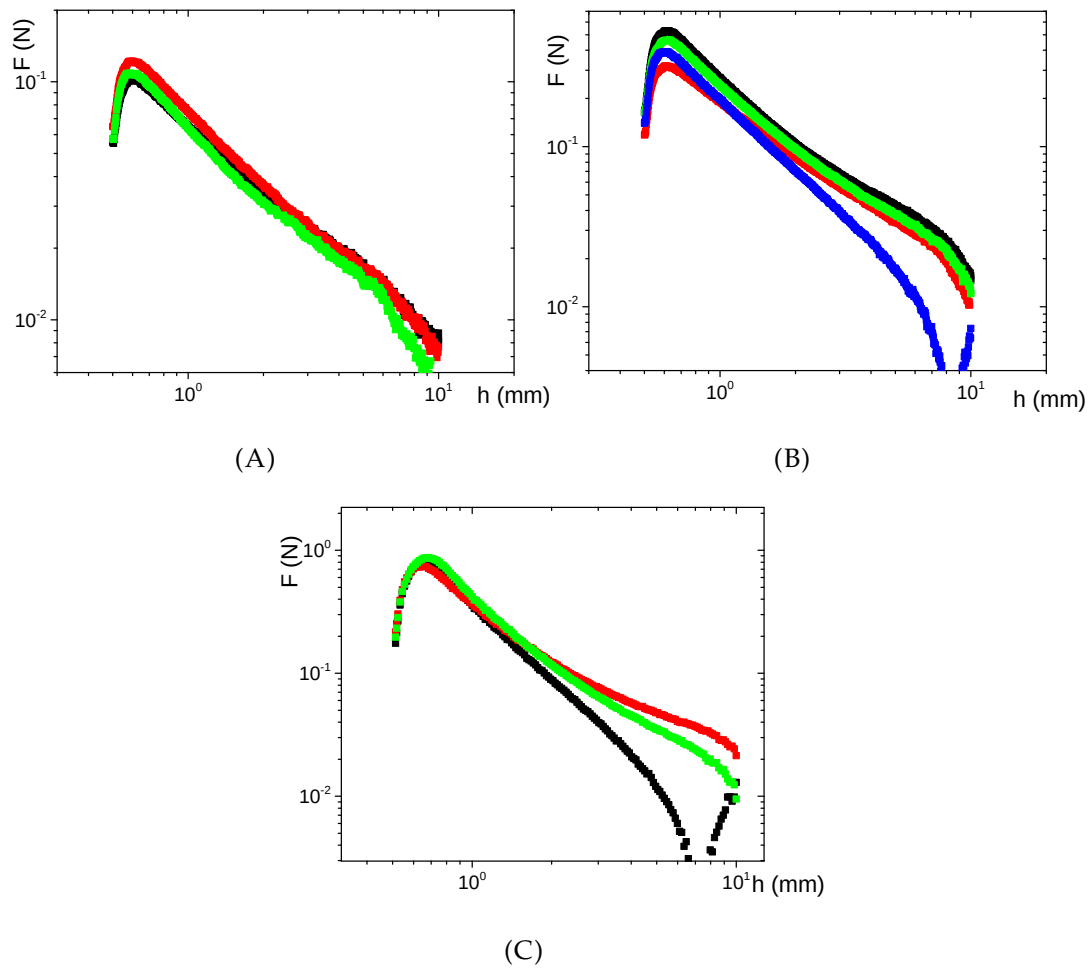


FIGURE E.4 – Force normale mesurée F en fonction du gap h pour 3 tests avec l'émulsion A6. (A) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (B) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (C) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$.

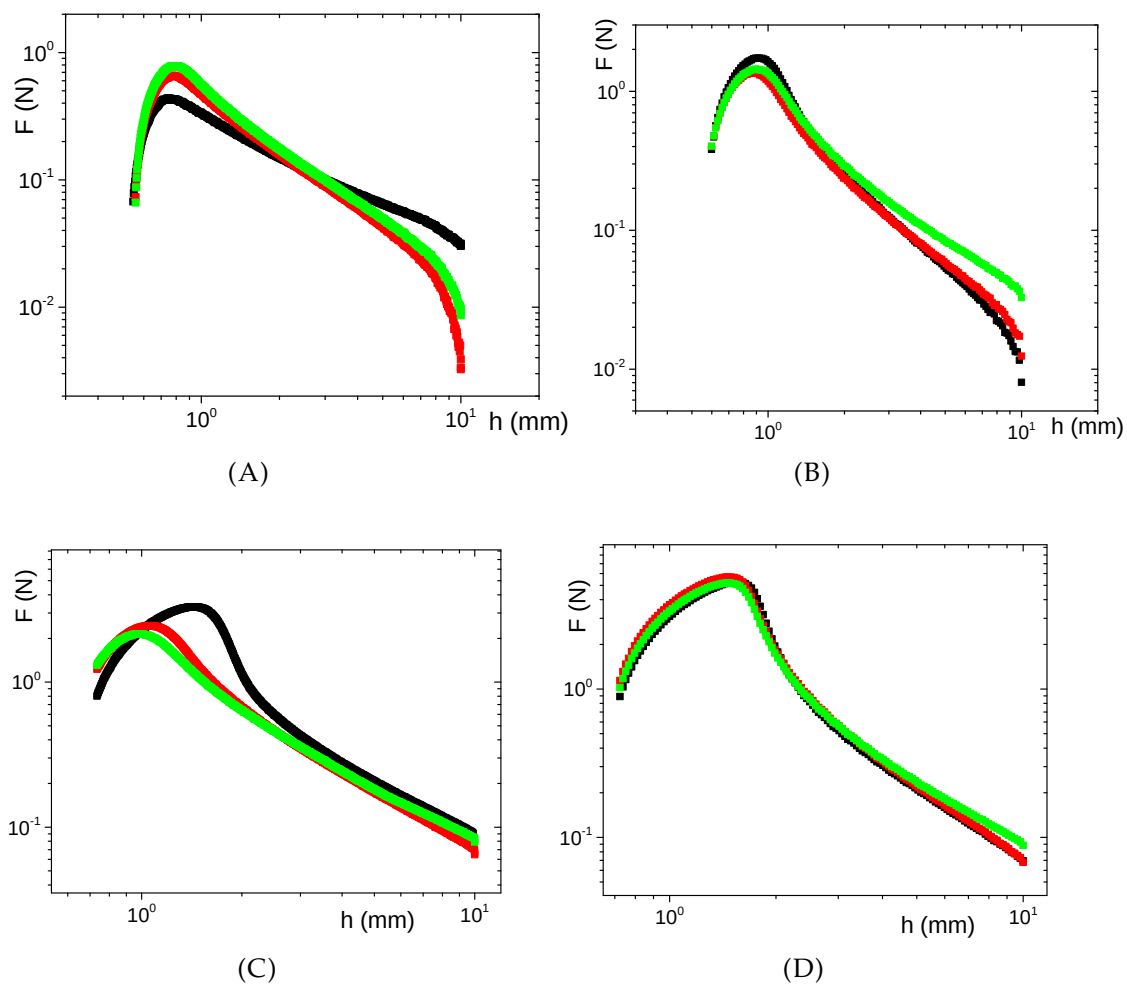


FIGURE E.5 – Force normale mesurée F en fonction du gap h pour 3 tests avec l'émulsion D. (A) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (B) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$. (C) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (D) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$.

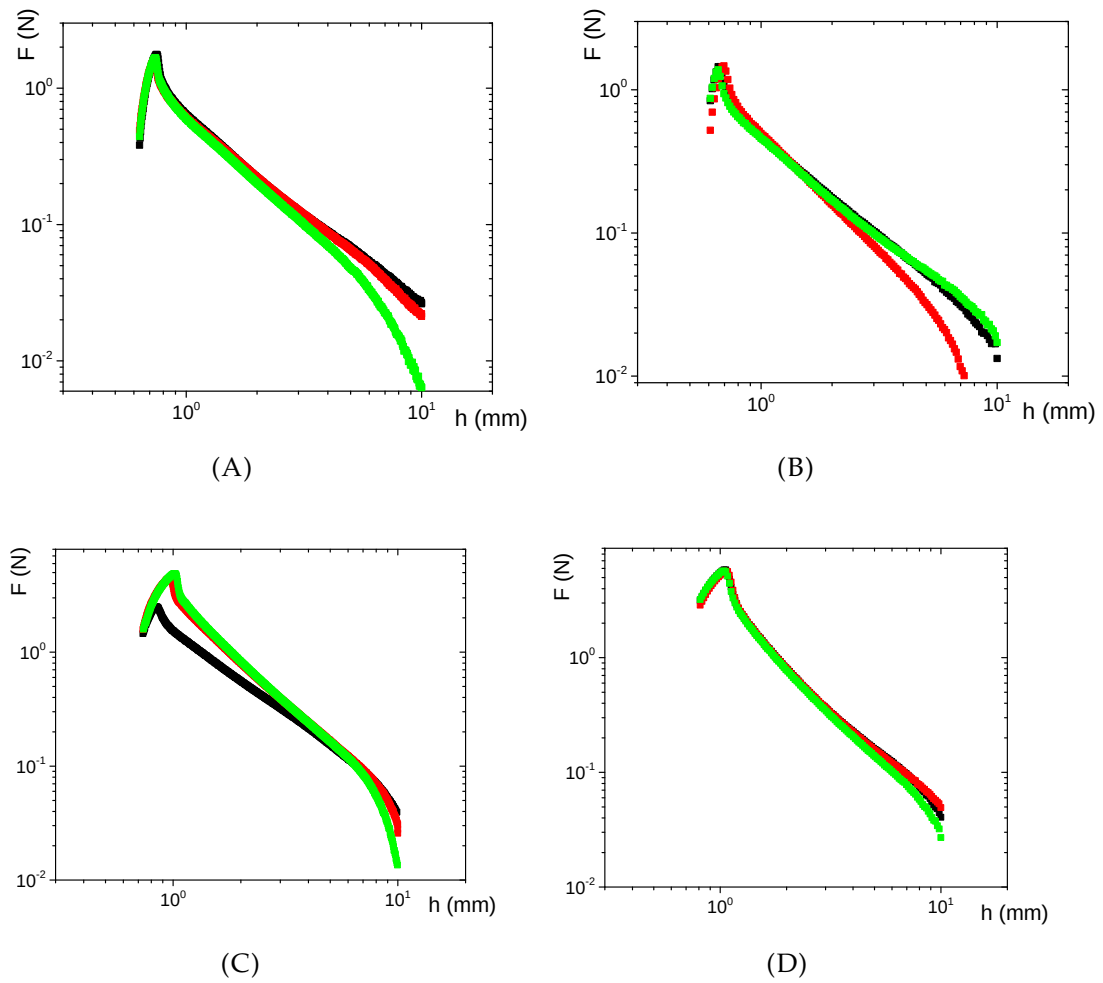


FIGURE E.6 – Force normale mesurée F en fonction du gap h pour 3 tests avec la bentonite (concentration inconnue). (A) $\Omega = 1$ mL, $\dot{\epsilon} = 0.01$ s $^{-1}$. (B) $\Omega = 1$ mL, $\dot{\epsilon} = 0.04$ s $^{-1}$. (C) $\Omega = 3$ mL, $\dot{\epsilon} = 0.01$ s $^{-1}$. (D) $\Omega = 3$ mL, $\dot{\epsilon} = 0.04$ s $^{-1}$.

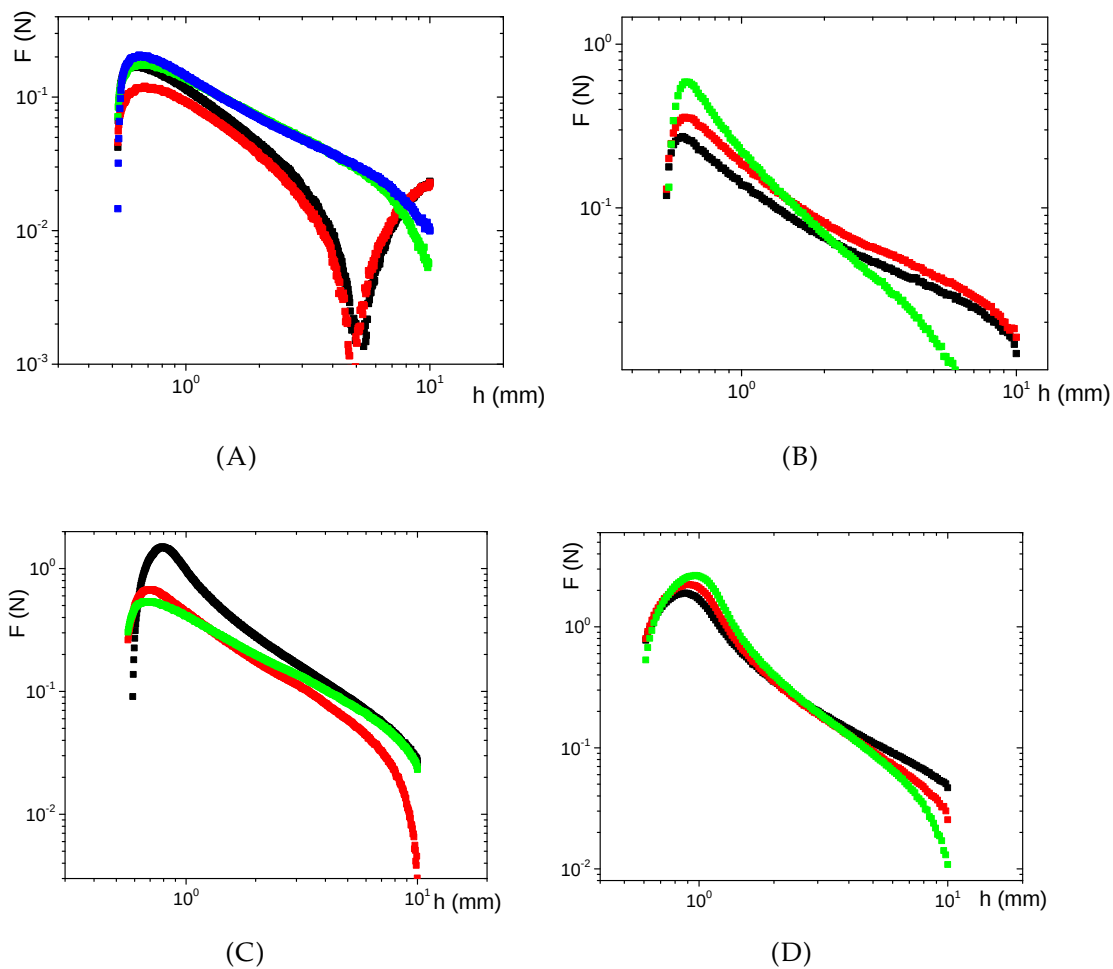


FIGURE E.7 – Force normale mesurée F en fonction du gap h pour plusieurs tests avec le carbopol (0.42w%). (A) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (B) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$. (C) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (D) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$.

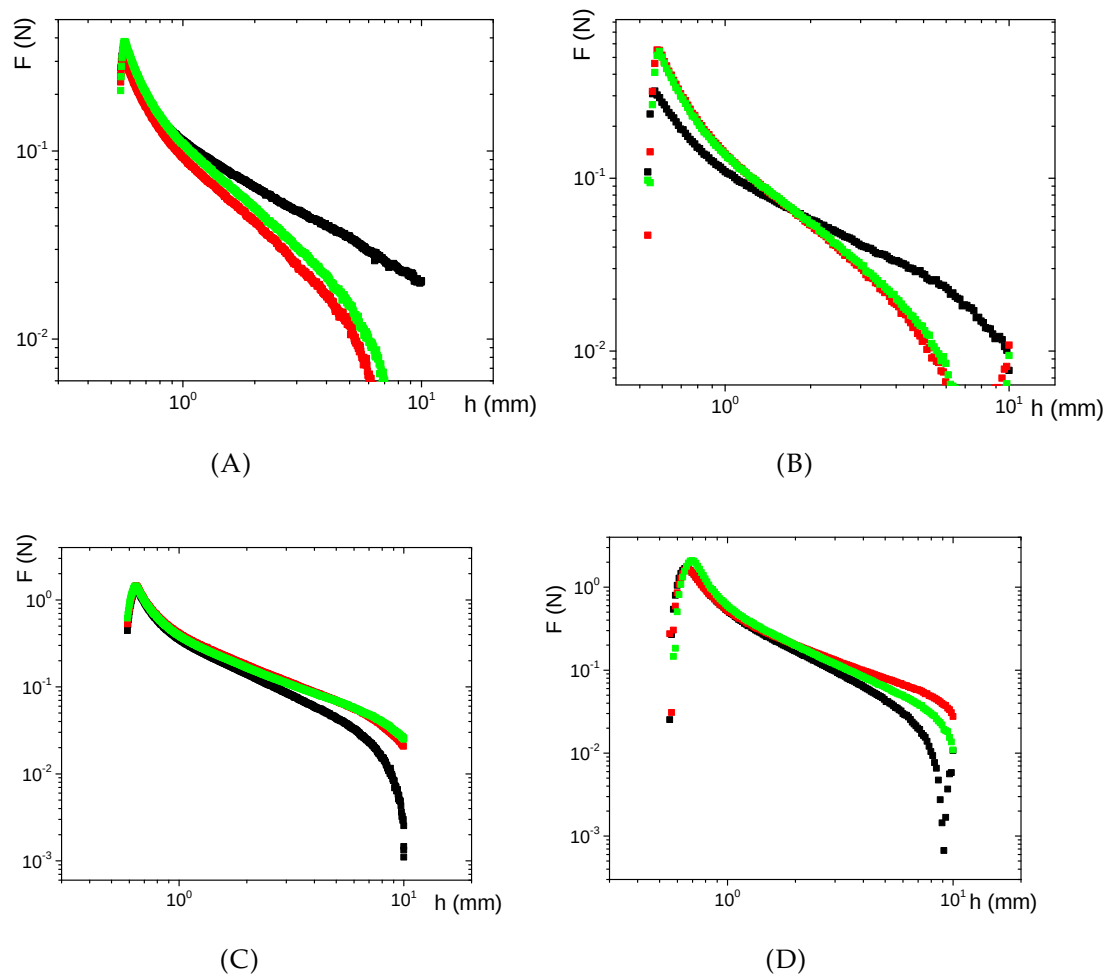


FIGURE E.8 – Force normale mesurée F en fonction du gap h pour 3 tests avec le ketchup. (A) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (B) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$. (C) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (D) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$.

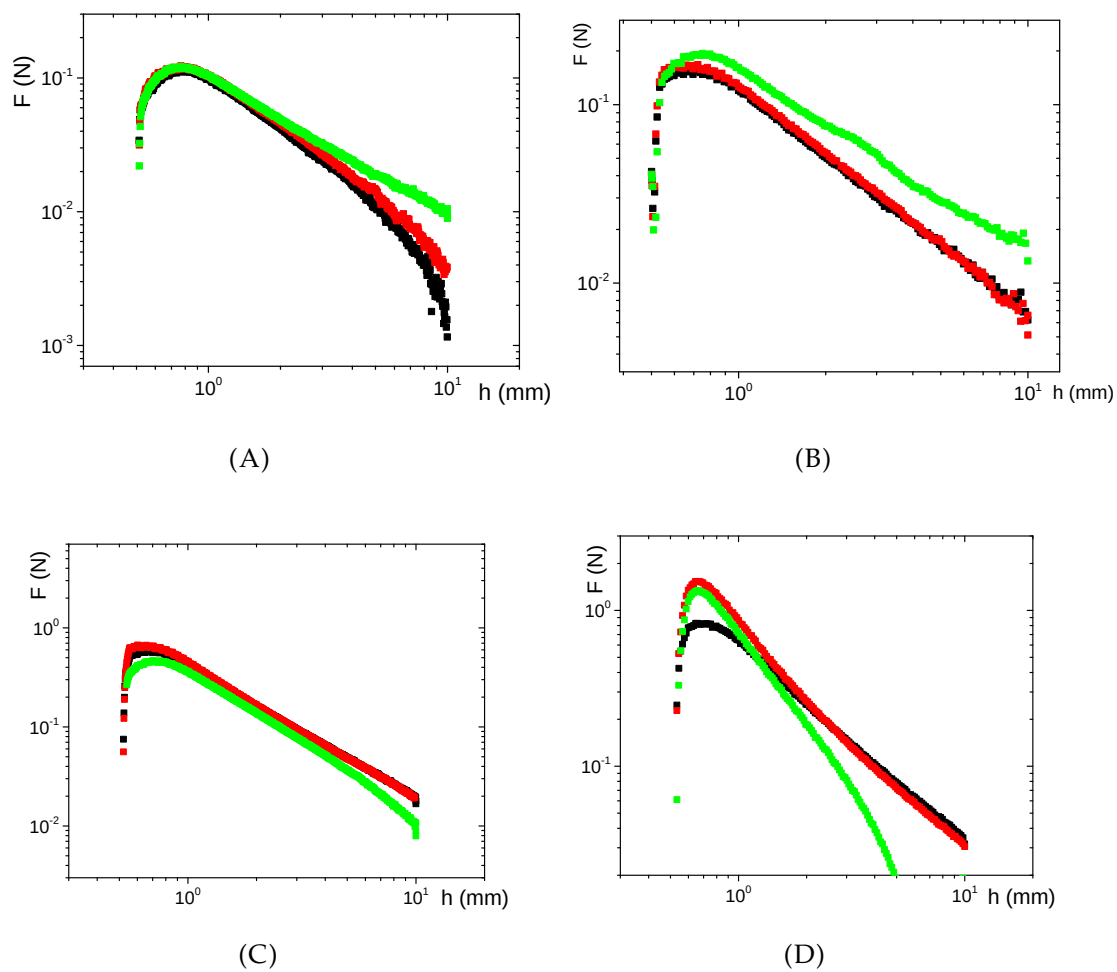


FIGURE E.9 – Force normale mesurée F en fonction du gap h pour 3 tests avec la mousse à raser (dont les courbes d'écoulement mesurée au rhéomètre sont illustrée sur la figure 3.16 à la section 3.5.2 du chapitre 3). (A) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (B) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$. (C) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (D) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$.

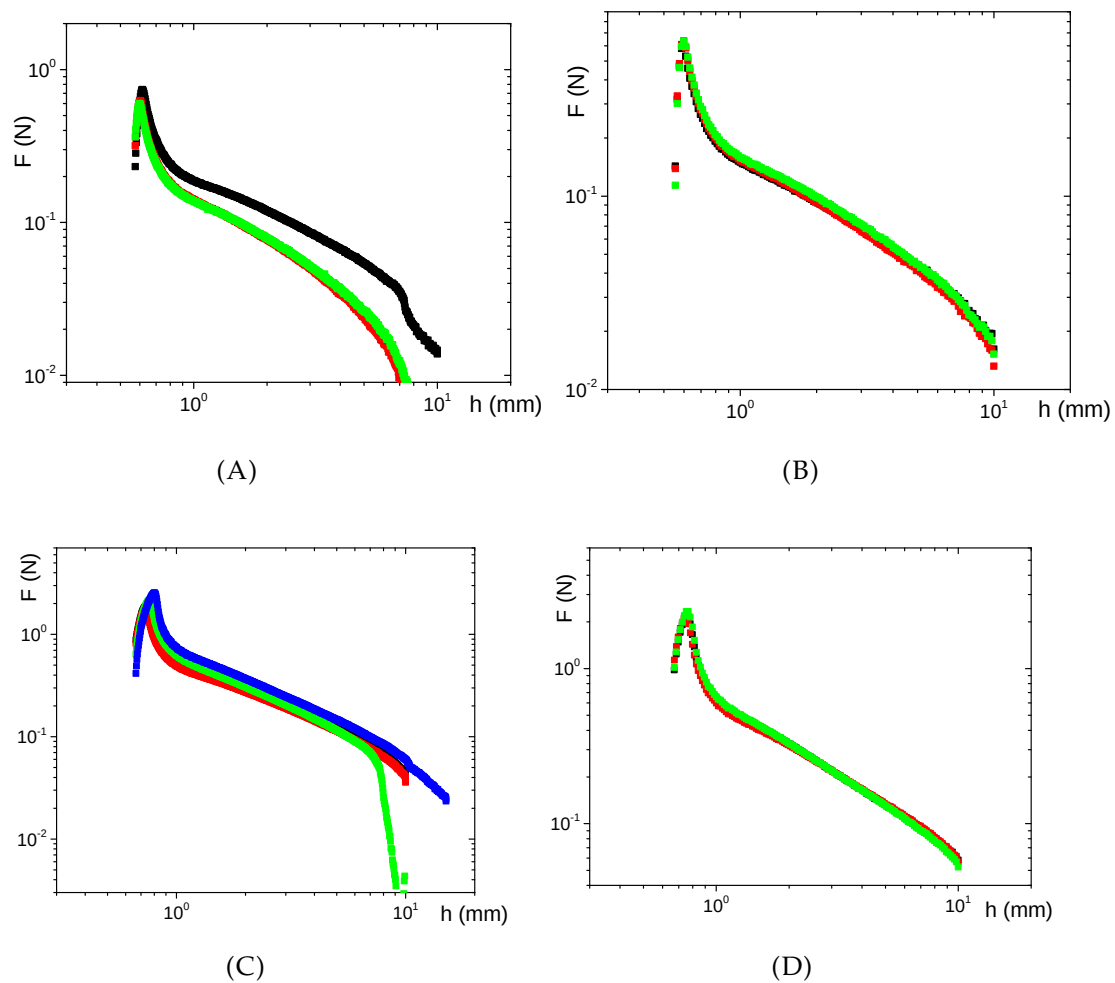


FIGURE E.10 – Force normale mesurée F en fonction du gap h pour plusieurs tests avec la moutarde. (A) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (B) $\Omega = 1 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$. (C) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. (D) $\Omega = 3 \text{ mL}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ s}^{-1}$.

Bibliographie

- [1] Howard A BARNES, John Fletcher HUTTON et Kenneth WALTERS. *An introduction to rheology*. Elsevier, 1989.
- [2] Normand M LAURENDEAU et Normand M LAURENDEAU. *Statistical thermodynamics : fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 2005.
- [3] HA BARNES. « Shear-thickening (“Dilatancy”) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids ». In : *Journal of Rheology* 33.2 (1989), p. 329-366.
- [4] Jan MEWIS et Norman J WAGNER. « Thixotropy ». In : *Advances in Colloid and Interface Science* 147 (2009), p. 214-227.
- [5] Andrea J LIU et Sidney R NAGEL. « Nonlinear dynamics : Jamming is not just cool any more ». In : *Nature* 396.6706 (1998), p. 21.
- [6] Michel CLOITRE et Roger T BONNECAZE. « A review on wall slip in high solid dispersions ». In : *Rheologica Acta* 56.3 (2017), p. 283-305.
- [7] Michael E CATES et al. « Jamming, force chains, and fragile matter ». In : *Physical review letters* 81.9 (1998), p. 1841.
- [8] P COUSSOT. « Yield stress fluid flows : A review of experimental data ». In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 211 (2014), p. 31-49.
- [9] Francesco SCIORTINO. « Disordered materials : One liquid, two glasses ». In : *Nature materials* 1.3 (2002), p. 145.
- [10] P BALLESTA et al. « Slip and flow of hard-sphere colloidal glasses ». In : *Physical Review Letters* 101.25 (2008), p. 258301.
- [11] PJ WHITCOMB et CW MACOSKO. « Rheology of xanthan gum ». In : *Journal of Rheology* 22.5 (1978), p. 493-505.
- [12] P COUSSOT. « Structural similarity and transition from Newtonian to non-Newtonian behavior for clay-water suspensions ». In : *Physical review letters* 74.20 (1995), p. 3971.
- [13] Alberto FERNANDEZ-NIEVES et al. *Microgel suspensions : fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [14] HM PRINCEN. « Rheology of foams and highly concentrated emulsions : I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system ». In : *Journal of Colloid and interface science* 91.1 (1983), p. 160-175.
- [15] HM PRINCEN et AD KISS. « Rheology of foams and highly concentrated emulsions : IV. An experimental study of the shear viscosity and yield stress of concentrated emulsions ». In : *Journal of colloid and interface science* 128.1 (1989), p. 176-187.
- [16] Eric LAUGA, Michael BRENNER et Howard STONE. « Microfluidics : the no-slip boundary condition ». In : *Springer handbook of experimental fluid mechanics*. Springer, 2007, p. 1219-1240.

- [17] Osborne REYNOLDS. « XXIX. An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 174 (1883), p. 935-982.
- [18] Lydéric BOCQUET et Jean-Louis BARRAT. « Flow boundary conditions from nano-to micro-scales ». In : *Soft matter* 3.6 (2007), p. 685-693.
- [19] Lydéric BOCQUET et Jean-Louis BARRAT. « Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and Kubo relations for confined fluids ». In : *Physical Review E* 49.4 (1994), p. 3079.
- [20] JM GEORGES et al. « Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces ». In : *The Journal of chemical physics* 98.9 (1993), p. 7345-7360.
- [21] Cécile COTTIN-BIZONNE et al. « Dynamics of simple liquids at heterogeneous surfaces : Molecular-dynamics simulations and hydrodynamic description ». In : *The European Physical Journal E* 15.4 (2004), p. 427-438.
- [22] Derek YC CHAN et RG HORN. « The drainage of thin liquid films between solid surfaces ». In : *The Journal of chemical physics* 83.10 (1985), p. 5311-5324.
- [23] Guillaume OVARLEZ et al. « Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids ». In : *Rheologica acta* 48.8 (2009), p. 831-844.
- [24] Jacques PERSELLO et al. « Flow of colloidal aqueous silica dispersions ». In : *Journal of Rheology* 38.6 (1994), p. 1845-1870.
- [25] Howard A BARNES. « A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers : its cause, character, and cure ». In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 56.3 (1995), p. 221-251.
- [26] P BALLESTA et al. « Wall slip and flow of concentrated hard-sphere colloidal suspensions ». In : *Journal of Rheology* 56.5 (2012), p. 1005-1037.
- [27] Pierre BALLESTA et al. « Slip of gels in colloid-polymer mixtures under shear ». In : *Soft Matter* 9.12 (2013), p. 3237-3245.
- [28] HM PRINCEN et AD KISS. « Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 2. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column ». In : *Langmuir* 3.1 (1987), p. 36-41.
- [29] Nikolai D DENKOV et al. « Wall slip and viscous dissipation in sheared foams : Effect of surface mobility ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 263.1-3 (2005), p. 129-145.
- [30] Nikolai D DENKOV et al. « Foam-wall friction : effect of air volume fraction for tangentially immobile bubble surface ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 282 (2006), p. 329-347.
- [31] Marie LE MERRER et al. « Linear and non-linear wall friction of wet foams ». In : *Soft matter* 11.2 (2015), p. 368-381.
- [32] Richard BUSCALL, J Ian MCGOWAN et Anthony J MORTON-JONES. « The rheology of concentrated dispersions of weakly attracting colloidal particles with and without wall slip ». In : *Journal of Rheology* 37.4 (1993), p. 621-641.
- [33] T GREGORY et S MAYERS. « A note on slippage during the study of the rheological behaviour of paste inks ». In : *Surface coatings international* 76.2 (1993), p. 82-6.

- [34] HE BENNETT et JO PORTEUS. « Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence ». In : *JOSA* 51.2 (1961), p. 123-129.
- [35] Petia M VLAHOVSKA, Thomas PODGORSKI et Chaouqi MISBAH. « Vesicles and red blood cells in flow : From individual dynamics to rheology ». In : *Comptes Rendus Physique* 10.8 (2009), p. 775-789.
- [36] S OZKAN et al. « Characterization of yield stress and slip behaviour of skin/hair care gels using steady flow and LAOS measurements and their correlation with sensorial attributes ». In : *International journal of cosmetic science* 34.2 (2012), p. 193-201.
- [37] Jason R STOKES, Michael W BOEHM et Stefan K BAIER. « Oral processing, texture and mouthfeel : From rheology to tribology and beyond ». In : *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 18.4 (2013), p. 349-359.
- [38] Liangyong CHEN et al. « Rheological behavior and wall slip of concentrated coal water slurry in pipe flows ». In : *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* 48.7 (2009), p. 1241-1248.
- [39] Natthakan RUNGRAENG et al. « Development of a Self-Slippery Liquid-Infused Porous Surface (SLIPS) Coating Using Carbon Nanotube Composite for Repelling Food Debris and Microbial Biofilms ». In : *Transactions of the ASABE* 58.3 (2015), p. 861-867.
- [40] Faith A MORRISON. *Understanding Rheology, Topics in Chemical Engineering*. Oxford University Press, New York, 2001.
- [41] Melvin MOONEY. « Explicit formulas for slip and fluidity ». In : *Journal of Rheology (1929-1932)* 2.2 (1931), p. 210-222.
- [42] T KILJAŃSKI. « A method for correction of the wall-slip effect in a Couette rheometer ». In : *Rheologica acta* 28.1 (1989), p. 61-64.
- [43] Ann YOSHIMURA et Robert K PRUD'HOMME. « Wall slip corrections for Couette and parallel disk viscometers ». In : *Journal of Rheology* 32.1 (1988), p. 53-67.
- [44] Ronald G LARSON. *The structure and rheology of complex fluids*. T. 150.
- [45] A MAGNIN et JM PIAU. « Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel ». In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 36 (1990), p. 85-108.
- [46] Dilhan M KALYON et al. « Rheological behavior of a concentrated suspension : A solid rocket fuel simulant ». In : *Journal of rheology* 37.1 (1993), p. 35-53.
- [47] HM PRINCEN. « Rheology of foams and highly concentrated emulsions. II. Experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions ». In : *Journal of colloid and interface science* 105.1 (1985), p. 150-171.
- [48] Steven P MEEKER, Roger T BONNECAZE et Michel CLOITRE. « Slip and flow in pastes of soft particles : Direct observation and rheology ». In : *Journal of Rheology* 48.6 (2004), p. 1295-1320.
- [49] Steven P MEEKER, Roger T BONNECAZE et Michel CLOITRE. « Slip and flow in soft particle pastes ». In : *Physical Review Letters* 92.19 (2004), p. 198302.
- [50] Jyoti R SETH et al. « How do soft particle glasses yield and flow near solid surfaces? » In : *Soft Matter* 8.1 (2012), p. 140-148.

- [51] Anne-Laure VAYSSADE et al. « Dynamical role of slip heterogeneities in confined flows ». In : *Physical Review E* 89.5 (2014), p. 052309.
- [52] Zhenzhen LI et al. « Slip Length Measurements Using μ PIV and TIRF-Based Velocimetry ». In : *Israel Journal of Chemistry* 54.11-12 (2014), p. 1589-1601.
- [53] Daniel BONN et al. « Some applications of magnetic resonance imaging in fluid mechanics : complex flows and complex fluids ». In : *Annu. Rev. Fluid Mech.* 40 (2008), p. 209-233.
- [54] Paul T CALLAGHAN. « Rheo NMR and shear banding ». In : *Rheologica Acta* 47.3 (2008), p. 243-255.
- [55] Bernhard BLÜMICH. *Paul T Callaghan. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Oxford University Press, Oxford, 1993, 492 pp, £ 25. ISBN 0 198 53997 5.* 1995.
- [56] Paul T CALLAGHAN. « Rheo-NMR : nuclear magnetic resonance and the rheology of complex fluids ». In : *Reports on Progress in Physics* 62.4 (1999), p. 599.
- [57] Stéphane RODTS et al. « Développements récents dans l'application de l'IRM à la rhéologie et à la mécanique des fluides ». In : *Comptes Rendus Chimie* 7.3-4 (2004), p. 275-282.
- [58] Philippe COUSSOT. *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials : applications in industry and environment.* John Wiley & Sons, 2005.
- [59] Thomas GALLOT et al. « Ultrafast ultrasonic imaging coupled to rheometry : Principle and illustration ». In : *Review of Scientific Instruments* 84.4 (2013), p. 045107.
- [60] Sébastien MANNEVILLE, Lydiane BÉCU et Annie COLIN. « High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids ». In : *The European Physical Journal-Applied Physics* 28.3 (2004), p. 361-373.
- [61] Thibaut DIVOUX et al. « Transient shear banding in a simple yield stress fluid ». In : *Physical Review Letters* 104.20 (2010), p. 208301.
- [62] Thibaut DIVOUX et al. « Yielding dynamics of a Herschel-Bulkley fluid : a critical-like fluidization behaviour ». In : *Soft Matter* 8.15 (2012), p. 4151-4164.
- [63] Thibaut DIVOUX et al. « Wall slip across the jamming transition of soft thermoresponsive particles ». In : *Physical Review E* 92.6 (2015), p. 060301.
- [64] Peter HOLMQVIST, Jan KG DHONT et Peter R LANG. « Colloidal dynamics near a wall studied by evanescent wave light scattering : Experimental and theoretical improvements and methodological limitations ». In : *The Journal of chemical physics* 126.4 (2007), p. 044707.
- [65] B LOPPINET, JKG DHONT et P LANG. « Near-field laser Doppler velocimetry measures near-wall velocities ». In : *The European Physical Journal E* 35.7 (2012), p. 62.
- [66] Eugene Cook BINGHAM. *Fluidity and plasticity.* T. 2. McGraw-Hill, 1922.
- [67] Nikolai D DENKOV et al. « The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology ». In : *Soft Matter* 5.18 (2009), p. 3389-3408.
- [68] Axel HUERRE, Vincent MIRALLES et Marie-Caroline JULLIEN. « Bubbles and foams in microfluidics ». In : *Soft Matter* 10.36 (2014), p. 6888-6902.
- [69] Sylvie COHEN-ADDAD et Reinhard HÖHLER. « Rheology of foams and highly concentrated emulsions ». In : *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 19.6 (2014), p. 536-548.

- [70] FP BRETHERTON. « The motion of long bubbles in tubes ». In : *Journal of Fluid Mechanics* 10.2 (1961), p. 166-188.
- [71] Isabelle CANTAT. « Liquid meniscus friction on a wet plate : Bubbles, lamellae, and foams ». In : *Physics of Fluids* 25.3 (2013), p. 031303.
- [72] PJA HARTMAN KOK et al. « Near-wall depletion in a flowing colloidal suspension ». In : *J Rheol* 42 (2001), p. 481-493.
- [73] PJA Hartman KOK et al. « Effects of particle size on near-wall depletion in mono-dispersed colloidal suspensions ». In : *Journal of colloid and interface science* 280.2 (2004), p. 511-517.
- [74] Lucio ISA, Rut BESSELING et Wilson CK POON. « Shear zones and wall slip in the capillary flow of concentrated colloidal suspensions ». In : *Physical Review Letters* 98.19 (2007), p. 198305.
- [75] V BERTOLA et al. « Wall slip and yielding in pasty materials ». In : *Journal of Rheology* 47.5 (2003), p. 1211-1226.
- [76] Lydiane BÉCU et al. « How does a concentrated emulsion flow ? : yielding, local rheology, and wall slip ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 263.1-3 (2005), p. 146-152.
- [77] J-B SALMON et al. « Towards local rheology of emulsions under Couette flow using Dynamic Light Scattering ». In : *The European Physical Journal E* 10.3 (2003), p. 209-221.
- [78] Jyoti R SETH, Michel CLOITRE et Roger T BONNECAZE. « Influence of short-range forces on wall-slip in microgel pastes ». In : *Journal of Rheology* 52.5 (2008), p. 1241-1268.
- [79] Jyoti R SETH et al. « A micromechanical model to predict the flow of soft particle glasses ». In : *Nature materials* 10.11 (2011), p. 838.
- [80] P COUSSOT et F GAULARD. « Gravity flow instability of viscoplastic materials : The ketchup drip ». In : *Physical Review E* 72.3 (2005), p. 031409.
- [81] N ROUSSEL et Ph COUSSOT. « “Fifty-cent rheometer” for yield stress measurements : from slump to spreading flow ». In : *Journal of Rheology* 49.3 (2005), p. 705-718.
- [82] Quentin BARRAL. « Superposition d’écoulements orthogonaux dans des fluides complexes : mise en place de l’expérience, application aux suspensions et aux fluides à seuil ». Thèse de doct. Paris Est, 2011.
- [83] Guillaume OVARLEZ, Quentin BARRAL et Philippe COUSSOT. « Three-dimensional jamming and flows of soft glassy materials ». In : *Nature materials* 9.2 (2010), p. 115.
- [84] Christopher W MACOSKO. *Rheology : principles, measurements, and applications*. Wiley-vch, 1994.
- [85] G GERMAN et V BERTOLA. « Formation of viscoplastic drops by capillary breakup ». In : *Physics of fluids* 22.3 (2010), p. 033101.
- [86] J BOUJLEL et Philippe COUSSOT. « Measuring the surface tension of yield stress fluids ». In : *Soft Matter* 9.25 (2013), p. 5898-5908.
- [87] T SRIDHAR et al. « Measurement of extensional viscosity of polymer solutions ». In : *Journal of non-newtonian fluid mechanics* 40.3 (1991), p. 271-280.

- [88] Gareth H MCKINLEY et Tamarapu SRIDHAR. « Filament-stretching rheometry of complex fluids ». In : *Annual Review of Fluid Mechanics* 34.1 (2002), p. 375-415.
- [89] Manish K TIWARI et al. « Elongational and shear rheology of carbon nanotube suspensions ». In : *Rheologica acta* 48.6 (2009), p. 597-609.
- [90] Katarzyna NIEDZWIEDZ, Hans BUGGISCH et Norbert WILLENBACHER. « Extensional rheology of concentrated emulsions as probed by capillary breakup elongational rheometry (CaBER) ». In : *Rheologica acta* 49.11-12 (2010), p. 1103-1116.
- [91] Nicolas LOUVET, Daniel BONN et Hamid KELLAY. « Nonuniversality in the Pinch-Off of Yield Stress Fluids : Role of Nonlocal Rheology ». In : *Physical Review Letters* 113.21 (2014), p. 218302.
- [92] Laëtitia MARTINIE, Hans BUGGISCH et N WILLENBACHER. « Apparent elongational yield stress of soft matter ». In : *Journal of rheology* 57.2 (2013), p. 627-646.
- [93] Quentin BARRAL et al. « Adhesion of yield stress fluids ». In : *Soft Matter* 6.6 (2010), p. 1343-1351.
- [94] Philippe COUSSOT. « Saffman–Taylor instability in yield-stress fluids ». In : *Journal of Fluid Mechanics* 380 (1999), p. 363-376.
- [95] Glycerine Producers' ASSOCIATION. *Physical Properties of Glycerine and Its Solutions*. Glycerine Producers' Association, 1963. URL : <https://books.google.fr/books?id=XpeaGQAACAAJ>.
- [96] Andreas VOLK et Christian J KÄHLER. « Density model for aqueous glycerol solutions ». In : *Experiments in Fluids* 59.5 (2018), p. 75.
- [97] Thibaud CHEVALIER. « Écoulements de fluides à seuil en milieux confinés ». Thèse de doct. Université Paris-Est, 2013.
- [98] Silverson Machines INC. *Silverson L4RT High Shear Mixer*. 2008. URL : <http://people.clarkson.edu/~skrishna/Silverson-L4RT-mixer.pdf>.
- [99] Silverson Machines INC. *Silverson L4RT High Shear Mixer*. 2008. URL : <http://www.silverson.fr/fr/produits/melangeurs-de-laboratoire/comment-ca-marche>.
- [100] C MABILLE et al. « Rheological and shearing conditions for the preparation of monodisperse emulsions ». In : *Langmuir* 16.2 (2000), p. 422-429.
- [101] Thi Thuy Linh NGUYEN. « Approche micromécanique du comportement d'une suspension de bulles dans un fluide à seuil ». Thèse de doct. Université Paris-Est, 2015.
- [102] Christophe ANCEY et Hélène JORROT. « Yield stress for particle suspensions within a clay dispersion ». In : *Journal of Rheology* 45.2 (2001), p. 297-319.
- [103] DW SCHAEFER et al. « Physics of finely divided matter ». In : *Springer-Verlag, Berlin* (1985), p. 24-30.
- [104] M MORVAN et al. « Ultrasmall-and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and engineering aspects* 82.2 (1994), p. 193-203.
- [105] Elena BAYOD. *Microstructure and rheological properties of concentrated tomato suspensions during processing*. Citeseer, 2008.

- [106] JM PIAU. « Carbopol gels : Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges : Meso-and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws ». In : *Journal of non-newtonian fluid mechanics* 144.1 (2007), p. 1-29.
- [107] Jalila BOUJLEL et al. « Boundary layer in pastes—Displacement of a long object through a yield stress fluid ». In : *Journal of Rheology* 56.5 (2012), p. 1083-1108.
- [108] *Preparation of steel substrates before application of paints and related products – Surface roughness characteristics of blast-cleaned steel substrates*. Standard. Geneva, CH : International Organization for Standardization, fév. 1988.
- [109] Feuilles de toile émeri OTG. <https://www.otelo.fr/catalogue/feuilles-toile-emeri/otg-0001031406-skg.html>. Accessed : 2018-11-03.
- [110] Larry W SHIVE et Brian L GILMORE. « Impact of thermal processing on silicon wafer surface roughness ». In : *ECS Transactions* 16.8 (2008), p. 401-405.
- [111] Henri JANSEN et al. « The black silicon method : a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control ». In : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 5.2 (1995), p. 115.
- [112] Mathilde CALLIES REYSSAT. « Splendeur et misère de l'effet lotus ». Thèse de doct. Paris 6, 2007.
- [113] David ABI SAAB. « Propriétés optiques, mécanismes de formation et applications du silicium noir ». Thèse de doct. Paris Est, 2015.
- [114] David Abi SAAB et al. « Static and dynamic aspects of black silicon formation ». In : *Physical Review Letters* 113.26 (2014), p. 265502.
- [115] Paul T CALLAGHAN et Elmar FISCHER. « Rheo-NMR : A New Application for NMR Microscopy and NMR Spectroscopy ». In : *Bruker Report* 149 (2001), p. 34-38.
- [116] Thibaut DIVOUX, Vincent GRENARD et Sébastien MANNEVILLE. « Rheological hysteresis in soft glassy materials ». In : *Physical review letters* 110.1 (2013), p. 018304.
- [117] Peter J YUNKER et al. « Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions ». In : *Nature* 476.7360 (2011), p. 308.
- [118] P COUSSOT et al. « Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids ». In : *Journal of rheology* 46.3 (2002), p. 573-589.
- [119] TM LAI et MM MORTLAND. « Diffusion of Ions in Bentonite and Vermiculite 1 ». In : *Soil Science Society of America Journal* 25.5 (1961), p. 353-357.
- [120] HM PRINCEN. « Highly concentrated emulsions. I. Cylindrical systems ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 71.1 (1979), p. 55-66.
- [121] SI RAIDER, R FLITSCH et MJ PALMER. « Oxide growth on etched silicon in air at room temperature ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 122.3 (1975), p. 413-418.
- [122] SJ SPENCER, GT ANDREWS et CG DEACON. « Contact angle of ethanol–water solutions on crystalline and mesoporous silicon ». In : *Semiconductor Science and Technology* 28.5 (2013), p. 055011.

- [123] Dimitri JANSSEN et al. « Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide ». In : *Thin Solid Films* 515.4 (2006), p. 1433-1438.
- [124] Julie GOYON, Annie COLIN et Lydéric BOCQUET. « How does a soft glassy material flow : finite size effects, non local rheology, and flow cooperativity ». In : *Soft Matter* 6.12 (2010), p. 2668-2678.
- [125] Guillaume OVARLEZ et al. « Wide-gap Couette flows of dense emulsions : Local concentration measurements, and comparison between macroscopic and local constitutive law measurements through magnetic resonance imaging ». In : *Physical Review E* 78.3 (2008), p. 036307.
- [126] Loren JØRGENSEN et al. « Yield stress and elasticity influence on surface tension measurements ». In : *Soft Matter* 11.25 (2015), p. 5111-5121.
- [127] Vincent MANSARD, Lydéric BOCQUET et Annie COLIN. « Boundary conditions for soft glassy flows : slippage and surface fluidization ». In : *Soft matter* 10.36 (2014), p. 6984-6989.
- [128] Ladislav DERZSI et al. « Fluidization and wall slip of soft glassy materials by controlled surface roughness ». In : *Physical Review E* 95.5 (2017), p. 052602.
- [129] José PAREDES, Noushine SHAHIDZADEH et Daniel BONN. « Wall slip and fluidity in emulsion flow ». In : *Physical Review E* 92.4 (2015), p. 042313.
- [130] Philippe COUSSOT. *Rhéophysique la matière dans tous ses Etats*. EDP sciences, 2012.
- [131] X ZHANG et al. « Yielding and Flow of Soft-Jammed Systems in Elongation ». In : *Physical review letters* 120.4 (2018), p. 048001.