



**HAL**  
open science

# Etude rhéophysique de systèmes émulsions inverses / argile organophile. Applications au boues de forage pétrolier

Alexandre Ragouilliaux

► **To cite this version:**

Alexandre Ragouilliaux. Etude rhéophysique de systèmes émulsions inverses / argile organophile. Applications au boues de forage pétrolier. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00320083

**HAL Id: tel-00320083**

**<https://theses.hal.science/tel-00320083>**

Submitted on 10 Sep 2008

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique des liquides

Présentée par

M. Ragouilliaux Alexandre

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Etude rhéophysique de systèmes émulsions inverses / argile organophile.  
Applications aux boues de forage pétrolier.**

Soutenue le 17 Septembre 2007

devant le jury composé de :

Mme. Martine Ben Amar	Présidente
M. Michel Cloitre	Rapporteur
M. Sébastien Manneville	Rapporteur
M. Philippe Coussot	Directeur de thèse
M. Benjamin Herzhaft	Examineur
M. Jean-Louis Grossiord	Examineur

Invités :

Mme Anke Lindner  
M. Guillaume Ovarlez



## *Avant propos*

Cette thèse est issue d'une collaboration entre l'I.F.P. et le Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil. Je tiens à en remercier tous les acteurs qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Tout d'abord j'adresse de vifs remerciements à monsieur Philippe COUSSOT, directeur du LMSGC, directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance dès les premiers instants de notre collaboration qui fut riche tant au niveau scientifique qu'au niveau personnel. Je le remercie également pour son implication très importante dans ce travail.

Je remercie très particulièrement Monsieur Benjamin Herzhaft, Directeur du département Physico-chimie des fluides complexes au sein de l'I.F.P., promoteur de cette thèse. Pour l'ensemble de ses conseils avisés professionnels ou personnels.

Pour tous les bons moments partagés, toujours dans une atmosphère amicale et chaleureuse, j'exprime à mes deux encadrants principaux l'expression de ma sincère amitié.

Je remercie également tout particulièrement Guillaume Ovarlez et Thierry Palermo qui m'ont apportés leurs connaissances dans de multiples domaines scientifiques. Pour toutes les heures de réflexions et d'expériences passées en leur compagnie toujours dans une bonne humeur débordante.

Je tiens à également à remercier messieurs Michel Cloitre et Sébastien Manneville, rapporteurs de ce manuscrit, pour avoir travaillé sur un document pas tout à fait aboutis. Pour l'ensemble des discussions constructives, des expériences réalisées et des conseils rédactionnels, merci.

Aux membres de mon jury, qui ont eu la gentillesse d'accepter leurs rôles respectifs.

Un grand merci à Noushine et Daniel Bonn, pour les différents échanges et expériences réalisés tout au long de cette thèse et particulièrement pour l'accès au microscope à contraste de phase du LPS de l'ENS.

A tout le département physico-chimie des fluides complexes de l'I.F.P., et particulièrement à Laurent, Jalel, Nathalie, Alain, Eric et Jacqueline.

A l'ensemble des chercheurs, thésards, techniciens et secrétaires du Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil, pour leur soutien depuis déjà de nombreuses années.

A ma famille, à mes amis, à Caroline.



# Table des matières

<i>Introduction</i> .....	11
<i>Chapitre 1 Etat des connaissances</i> .....	15
<b>1.1 La Rhéologie</b> .....	15
<b>1.1.1 Généralités</b> .....	15
i. Théorie .....	15
ii. Rhéologie oscillatoire .....	17
<b>1.1.2 Rhéométrie</b> .....	19
i. Technique conventionnelle .....	19
ii. Nouvelles techniques .....	21
<b>1.2 Les fluides thixotropes</b> .....	22
<b>1.2.1 La thixotropie : définition.</b> .....	22
<b>1.2.2 Mesure des effets thixotropes</b> .....	22
i. Courbes d'écoulement.....	22
ii. Pics de contrainte .....	23
iii. Fluages .....	23
iv. Mesures en régime solide.....	24
<b>1.2.3 Modélisation des phénomènes thixotropes</b> .....	24
i. Modèles thixotropes .....	24
ii. Modèle thixotrope simple .....	25
<b>1.3 Les émulsions</b> .....	28
<b>1.3.1 Généralités</b> .....	28
<b>1.3.2 Les surfactants</b> .....	29
<b>1.3.3 L'émulsification</b> .....	30
<b>1.3.4 Mécanisme de séparation des émulsions</b> .....	30
i. La coalescence .....	30
ii. Sédimentation et crémage .....	31
iii. Mûrissement d'Ostwald .....	32
<b>1.3.5 Mécanismes de stabilisation des émulsions</b> .....	32
<b>1.3.6 Rhéologie des émulsions</b> .....	32
<b>1.4 Les argiles</b> .....	33
<b>1.4.1 Origines et définition</b> .....	33
i. Généralités .....	33
ii. Structure.....	34

1.4.2	Traitement organophile.....	35
1.4.3	Les interactions dans les argiles.....	36
1.4.4	Rhéologie des suspensions d'argile.....	37
1.5	Les fluides de forage .....	40
1.5.1	Généralités.....	40
1.5.2	Fonctions.....	41
1.5.3	Rhéologie des fluides de forage.....	43
1.5.4	Problématique .....	44
1.6	Bilan .....	48
 <i>Chapitre 2 Matériels et protocoles de mesure .....</i>		 <i>51</i>
2.1	Formulation des matériaux.....	51
2.1.1	La boue de forage.....	51
2.1.2	Systèmes modèles .....	52
i.	Choix des matériaux.....	52
ii.	Formulation.....	53
2.2	Rhéométrie conventionnelle.....	54
2.2.1	Fann 35.....	54
2.2.1	Haake RS 150 .....	54
i.	Description.....	54
ii.	Protocoles.....	55
2.2.2	Bolhin CVOR-200 .....	56
i.	Description.....	56
ii.	Protocoles.....	56
2.3	Rhéométrie par IRM .....	57
2.3.1	Principe de la RMN .....	57
2.3.2	Séquence de mesure .....	60
2.3.3	Le rhéomètre .....	61
2.3.4	Protocole .....	62
2.4	Mesure de profil de densité par RMN.....	62
2.4.1	Technique de mesure de la densité locale .....	62
2.4.2	Protocole .....	64
2.5	Effets perturbateurs.....	64

2.5.1	Glissement aux parois.....	64
2.5.2	Sédimentation.....	65
2.5.3	Migration.....	65
2.5.4	Apparition d'instabilités.....	66
<b>Chapitre 3 Matériau réel.....</b>		<b>69</b>
3.1	Régime solide.....	69
3.1.1	Evolution de la contrainte de démarrage après un temps de repos.....	69
3.1.2	Modélisation.....	70
	i. Contrainte seuil apparente.....	71
	ii. Détermination expérimentale des paramètres.....	71
	iii. Validation du modèle.....	73
	iv. Application : cas du redémarrage du fluide dans une conduite.....	73
3.2	Régime liquide.....	75
3.2.1	Mesures normalisées.....	75
3.2.2	Courbe d'écoulement.....	76
3.3	Transition liquide/solide.....	78
3.3.1	Rhéométrie conventionnelle.....	78
	i. Fluages et bifurcation de viscosité.....	78
	ii. Evolution des rhéogrammes apparents.....	79
3.2.2	Vélocimétrie IRM.....	80
	i. Profils de vitesse et bandes de cisaillement.....	81
	ii. Rhéogramme local.....	86
3.2.3	Interprétation physique.....	87
	i. Résultats.....	88
	ii. Caractéristiques détaillées de l'écoulement.....	89
3.4	Conclusion.....	91
<b>Chapitre 4 Matériaux modèles.....</b>		<b>93</b>
4.1	Rhéologie exploratoire des systèmes modèles.....	93
4.1.1	Propriétés rhéologiques des systèmes modèles.....	93
4.1.2	Influence de la fraction volumique en phase dispersée.....	95
4.1.3	Influence de la concentration en argile.....	97
4.1.4	Influence de la concentration en surfactant.....	98
4.1.5	Bilan formulation.....	98



<b>4.2</b>	<b>Régime solide</b> .....	<b>99</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Elasticité du matériau</b> .....	<b>99</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Effet de l'argile</b> .....	<b>100</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Généralisation et temps caractéristique</b> .....	<b>100</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Discussion</b> .....	<b>102</b>
<b>4.3</b>	<b>Transition liquide/solide</b> .....	<b>103</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Rhéométrie conventionnelle</b> .....	<b>103</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Vélocimétrie IRM</b> .....	<b>105</b>
	i. Mesure de la transition.....	105
	ii. Comportement critique.....	108
	iii. Discussion.....	110
<b>4.4</b>	<b>Régime liquide</b> .....	<b>110</b>
<b>4.4.1</b>	<b>Effet de l'argile</b> .....	<b>110</b>
	i. Du fluide à seuil simple au fluide à seuil thixotrope.....	110
	ii. Comportements rhéologiques locaux.....	111
<b>4.4.2</b>	<b>Influences de la fraction volumique en phase dispersée</b> .....	<b>114</b>
	i. Rhéologie locale.....	114
	ii. Généralisation du comportement.....	116
	iii. Discussion.....	117
<b>4.5</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>118</b>
	<b>Chapitre 5 Caractérisation des matériaux</b> .....	<b>121</b>
<b>5.1</b>	<b>Hétérogénéité du matériau</b> .....	<b>121</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Mesures de concentrations locales</b> .....	<b>121</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Cinétique</b> .....	<b>123</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Influence de l'argile</b> .....	<b>125</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Effet de la concentration volumique en phase dispersée</b> .....	<b>126</b>
<b>5.1.5</b>	<b>Discussion</b> .....	<b>127</b>
<b>5.2</b>	<b>Essai de caractérisation structurale</b> .....	<b>128</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Formalisme mathématique de l'écoulement sous écrasement</b> .....	<b>128</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Visualisation de la structure</b> .....	<b>131</b>
	i. Principe du contraste de phase.....	131
	ii. Ecrasement entre lame et lamelle.....	131
<b>5.2.3</b>	<b>Résultats</b> .....	<b>132</b>
	i. Protocole avant visualisation.....	132
	ii. Observation de la structure.....	132
	iii. Écoulement sous écrasement.....	133

5.2.4	Emulsions pures .....	135
5.2.5	Discussion.....	136
5.3	Conclusion .....	136
<i>Chapitre 6 Interprétation structurelle .....</i>		<i>139</i>
6.1	Structure .....	139
6.2	Fluctuations de vitesse dans le régime transitoire du matériau réel .....	142
6.3	Courbes d'écoulement locales en régime permanent des matériaux modèles .....	143
6.4	Régime transitoire des matériaux modèles .....	144
6.5	Elasticité et structure.....	146
6.6	Influence de l'ajout de particules d'argile dans une émulsion pure.....	148
6.7	Discussion.....	149
6.8	Conclusion .....	151
<i>Conclusion .....</i>		<i>153</i>
<i>BIBLIOGRAPHIE .....</i>		<i>157</i>



## Introduction

Les différents comportements rhéologiques des fluides dits « complexes » sont relativement bien décrits dans le domaine linéaire i.e. domaine correspondant à des gradients de vitesse assez « élevés » où le fluide fait apparaître un comportement newtonien. Cependant, ces fluides, pour bon nombre d'entre eux, présentent un comportement différent aux bas gradients de vitesse. Ils sont notamment marqués par une transition liquide / solide réversible. Leur comportement à l'approche du domaine non-linéaire est encore aujourd'hui mal compris. La rhéologie aux faibles déformations revêt une importance considérable pour la compréhension de la transition entre l'arrêt et l'écoulement des matériaux dans différents domaines industriels (génie civil, cosmétique, agroalimentaire, pétrolier...) mais également naturels (boues torrentielles, avalanches...).

Ces fluides thixotropes ont la particularité de développer une structure sous écoulement et au repos qui modifie leurs comportements rhéologiques. Cette structure peut avoir des origines diverses suivant le matériau étudié, mais également des évolutions temporelles fonctions de la formulation de chaque matériau. La compréhension de l'écoulement des matériaux thixotropes passe par une meilleure description de la structure formée en écoulement et à l'arrêt et donc des propriétés physico-chimiques qui régissent la formation de cette structure. Les techniques permettant d'obtenir des informations sur celle-ci sont nombreuses mais efficaces pour des dimensions d'objets précises ou des formulations adaptées. La difficulté est donc de pouvoir relier le comportement macroscopique en écoulement à la structure créée à l'échelle microscopique.

Ici, pour étudier ces différents aspects, nous nous sommes intéressés à l'écoulement d'un fluide dont le comportement rhéologique est le plus souvent défini comme étant celui d'un fluide rhéofluidifiant à seuil thixotrope : la boue de forage. Ce fluide est utilisé lors de forage pétrolier principalement pour évacuer les débris rocheux issus du forage. Ces fluides sont utilisés depuis le premier forage réalisé aux Etats Unis d'Amérique par le Colonel Drake en 1889 à Titusville (Pennsylvanie). A l'époque, le fluide utilisé était simplement un mélange de terre (argile) et d'eau : la boue. Le nom est resté même si les fluides ont évolué. Les boues de forage modernes sont des composés et des mélanges complexes, préparés avec soin et savamment dosés pour satisfaire aux multiples conditions de forage actuelles. Les formulations ont évolué en fonction des techniques, de la profondeur et de l'emplacement (onshore ou offshore) de ces forages. On retrouve ces boues de forage sous la forme d'émulsions directes (huile dans eau) ou inverses (eau dans huile) mais aussi sous la forme de suspension ou de mousse.

Alors que leurs propriétés rhéologiques « classiques » sont bien connues et maîtrisées, le développement de forages plus complexes (offshore très profond, forages déviés ou horizontaux, etc.) rend nécessaire la compréhension et le contrôle de leur comportement aux bas gradients de vitesse. En effet, sous de faibles sollicitations ou à l'approche de l'arrêt de l'écoulement, la boue fait apparaître des phénomènes perturbateurs lourds de conséquences. On peut citer ici la sédimentation dynamique des agents alourdissant (minéraux de haute densité) ou les problèmes de redémarrage du fluide de forage après un long temps de repos, pour lesquels les propriétés thixotropes ne sont pas totalement prises en compte.

Le comportement des fluides thixotropes en général doit donc encore être compris dans certains régimes d'écoulement, et particulièrement dans le cas des écoulements sous faibles sollicitations et dans celui des évolutions structurelles lorsque le fluide est au repos. C'est dans ce cadre que se pose le sujet de cette thèse, qui propose de décrire en détail le comportement rhéologique de systèmes modèles d'émulsions inverses mélangées à des particules d'argile organophile. Les matériaux étudiés ici nous permettent de décrire d'une façon plus généralisée la rhéologie des fluides thixotropes. Nous aurons pour but ici de décrire le comportement rhéologique sous faibles sollicitations mécaniques en lien avec la microstructure de ces matériaux.

Pour atteindre ce but nous avons commencé par faire l'état des connaissances d'un point de vue théorique sur la rhéologie des fluides complexes, et d'un point de vue expérimental sur le comportement rhéologique des émulsions, des suspensions d'argile et des boues de forage à l'huile. Ce premier chapitre pose également la problématique liée au forage de puits pétroliers. L'outil nécessaire à cette étude est la rhéométrie. Le chapitre suivant décrit donc le matériel expérimental que ce soit en rhéométrie conventionnelle ou en vélocimétrie par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) et les protocoles utilisés pour réaliser les différentes mesures. On trouvera également dans cette partie les informations sur les différentes formulations étudiées.

Nous avons démarré notre étude en déterminant précisément les propriétés rhéologiques d'une boue de forage à l'huile. Le troisième chapitre est donc consacré à la description la plus détaillée possible du comportement rhéologique de celle-ci. On y trouve le résultat de mesures normalisées, mais également des mesures par rhéométrie conventionnelle et par vélocimétrie IRM. Nous nous sommes intéressés à étudier les comportements en lien avec la problématique sur le forage pétrolier. Nous présentons dans ce chapitre les résultats de mesures de redémarrage du fluide (transition solide / liquide) après différents temps de repos mais également ceux de mesures réalisées aux faibles sollicitations. Un modèle thixotrope simple est utilisé pour décrire les différents aspects rhéologiques de cette boue de forage.

Dans le but de mieux comprendre la relation entre la microstructure et les propriétés macroscopiques de l'écoulement des fluides thixotropes, nous avons formulé des fluides modèles sur la base d'une émulsion inverse mélangée à des argiles organophiles. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de ces matériaux et particulièrement à l'étude de leurs propriétés thixotropes en fonction de la formulation dans le régime solide i.e arrêt de

l'écoulement, dans le régime liquide et au niveau de la transition liquide / solide. Dans un premier temps, des essais rhéologiques préliminaires nécessaires pour fixer les formulations de nos différents matériaux modèles sont présentés. Puis nous avons étudié le régime solide de ces matériaux en fonction de la concentration en phase dispersée de l'émulsion. Enfin nous présentons les résultats obtenus lors de l'étude de la transition liquide / solide et du régime liquide.

Ces résultats ne sont valables que si le matériau reste homogène lors des différentes mesures rhéologiques réalisées. Pour cela, le cinquième chapitre montre le résultat de mesures RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) innovantes de densité locale des deux phases de nos systèmes modèles sous différentes histoires rhéologiques. Dans ce même chapitre, nous montrons également le résultat d'essais de visualisation de la structure du matériau par microscopie optique à contraste de phase et dans le cas d'un écoulement en compression uniaxiale. Ces mesures ont été réalisées dans le but de comprendre la microstructure de nos systèmes.

Enfin, à partir de l'ensemble de ces résultats, nous construisons une hypothèse structurale que nous vérifions par des mesures rhéologiques supplémentaires. Cette hypothèse est utilisée dans la suite de ce dernier chapitre pour comprendre les origines microstructurelles responsables des propriétés rhéologiques macroscopiques mesurées dans les cas de la structuration au repos ou de la transition liquide / solide par exemple.



# Chapitre 1

## Etat des connaissances

### 1.1 La Rhéologie

#### 1.1.1 Généralités

##### i. Théorie

Issue du besoin de comprendre l'écoulement de fluides complexes, la rhéologie est aujourd'hui une science utilisée dans des domaines d'applications vastes et variés. En effet, les domaines industriels dans lesquels la rhéologie est appelée à être utilisée couramment vont de l'industrie agroalimentaire à l'industrie pétrolière, en passant par des domaines comme la cosmétique, le génie civil, l'industrie du bois, les colles. Cette science est également utilisée pour décrire des écoulements naturels de neige (avalanche) ou de boues torrentielles. C'est dans ce cadre que la rhéométrie est nécessaire pour donner une description mathématique précise du comportement macroscopique observé.

### Formalisme mathématique

Pour quantifier le comportement du fluide et particulièrement le mouvement des éléments d'un fluide les uns par rapport aux autres, on se place dans le cadre de la mécanique des milieux continus qui exprime la loi de comportement, c'est à dire la relation entre les champs de déformations et de contraintes, sous forme tensorielle. On peut alors définir le tenseur des contraintes  $\underline{\underline{\Sigma}}$ . Ce dernier se décompose en deux termes:

- la pression hydrostatique qui ne conduit pas à la déformation du fluide.
- le déviateur des contraintes  $\underline{\underline{T}}$ , qui va alors exprimer les contraintes tendant à déformer le fluide.

L'expression de  $\underline{\underline{\Sigma}}$  est donc:

$$\underline{\underline{\Sigma}} = -p\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{T}} \quad 1.11$$

avec  $p$  la pression hydrostatique et  $\underline{\underline{I}}$  le tenseur identité.

Les éléments fluides ayant un mouvement relatif entre eux, le matériau se déforme et la vitesse est différente d'un élément à un autre. Dans ce cas le tenseur gradient de vitesse  $\underline{\underline{\nabla}}\vec{u}$  est non nul, et on peut alors définir le tenseur des taux de déformations  $\underline{\underline{D}}$  comme la partie symétrique de  $\underline{\underline{\nabla}}\vec{u}$ :



$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} (\underline{\underline{\nabla}} \vec{u} + (\underline{\underline{\nabla}} \vec{u})^T) \quad 1.12$$

Les lois de comportement relient en général ce tenseur des taux de déformations au déviateur des contraintes. La plus simple est celle obtenue pour un fluide newtonien:

$$\underline{\underline{T}} = 2\mu \underline{\underline{D}} \quad 1.13$$

où  $\mu$  est la viscosité du fluide.

### Le cas du cisaillement simple

On se place le plus souvent dans le cas d'un cisaillement entre deux plans, (Figure 11.1) le tenseur des déformations devient alors :

$$\underline{\underline{D}} = \frac{\dot{\gamma}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad 1.14$$

où  $\dot{\gamma}$  est le gradient de vitesse. En négligeant les effets de la gravité, on peut montrer que la vitesse ne varie pas dans les couches de fluide parallèles au plan de cisaillement et donc que le tenseur des contraintes et le tenseur des taux de déformations sont constants entre ces deux surfaces solides. Le seul terme alors non nul du tenseur des taux de déformation est  $\partial u / \partial y$ , d'où nous déduisons la distribution des vitesses entre les deux plans :  $u = \dot{\gamma} y$  ;  $v=w=0$ .

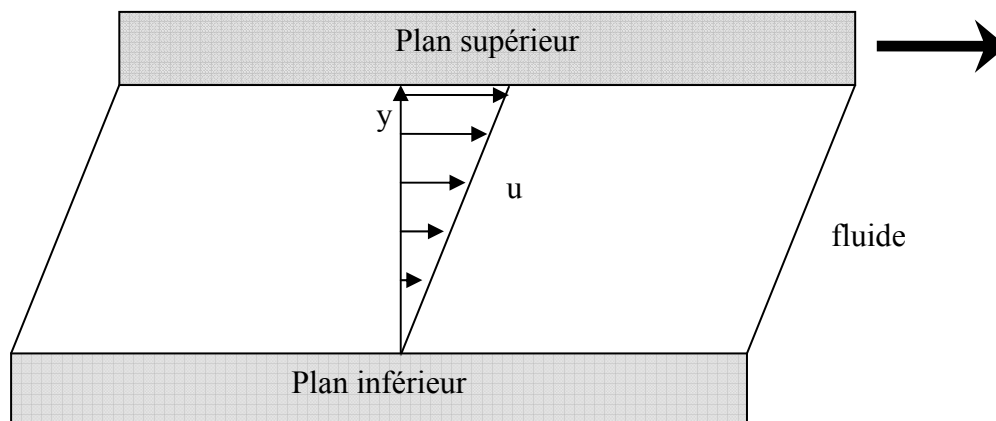


Figure 11.1 : Cisaillement entre deux plans parallèles. Plan supérieur en mouvement.

On peut montrer que le déviateur des contraintes peut s'écrire :

$$\underline{T} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad 1.15$$

On définit la contrainte tangentielle de cisaillement  $\tau_{xy}$ , les premières et secondes différences de contraintes normales :

$$N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy} \text{ et } N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz} \quad 1.16$$

Et la viscosité apparente  $\eta$  :

$$\eta = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}} \quad 1.17$$

## ii. Rhéologie oscillatoire

Dans le cas de très faibles déformations, la structure du matériau au repos n'est pas modifiée et sa réponse à cette sollicitation nous permet d'obtenir des informations sur ses propriétés mécaniques dans son état d'équilibre. Une des mesures les plus usitées en rhéométrie est la mesure en oscillation. Cela consiste à imposer au fluide une déformation périodique autour de son état d'équilibre, par exemple une déformation sinusoïdale du type :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad 1.18$$

Où  $\gamma_0$  est suffisamment faible pour laisser le matériau dans son état d'équilibre. La contrainte correspondante oscille à la même fréquence et est proportionnelle à  $\gamma_0$  :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta(\omega)) \quad 1.19$$

Avec  $\delta(\omega)$  le déphasage entre la déformation et la réponse en contrainte. Cette dernière peut être écrite en fonction d'un terme en phase et d'un terme en quadrature de phase en fonction de la sollicitation :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t) \cos(\delta(\omega)) - \sigma_0 \sin(\omega t) \sin(\delta(\omega)) \quad 1.20$$

On peut alors définir le module élastique  $G'(\omega)$  et le module visqueux  $G''(\omega)$  :

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad 1.21$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad 1.22$$

Pour un solide élastique pur de module élastique  $G_0$ , on aura donc  $G'(\omega) = G_0$  et  $G''(\omega) = 0$ , et pour un fluide Newtonien de viscosité  $\eta$ ,  $G'(\omega) = 0$  et  $G''(\omega) = \eta\omega$ .

Les fluides complexes pouvant revêtir l'aspect d'un solide au repos et d'un liquide visqueux en écoulement présentent des modules élastiques et visqueux non nuls. Leurs comportements sont alors intermédiaires aux cas limites ci-dessus. Ces fluides sont qualifiés de viscoélastiques. Les valeurs des deux modules sont dépendantes de la fréquence de la sollicitation imposée.

### Principaux types de comportements

Le comportement le plus simple est celui des fluides ayant une viscosité constante et vérifiant alors l'équation 1.17 sous la forme  $\tau = \eta\dot{\gamma}$ . Ce sont les fluides newtoniens. Les huiles pures, l'eau, les alcools, les suspensions ou émulsions peu concentrées font partie de ces fluides. Cependant ce comportement est loin d'être le seul. En premier lieu, intéressons nous aux fluides dont les propriétés ne dépendent pas du temps. Ces fluides sont caractérisés le plus couramment par un modèle en loi de puissance proposé par Ostwald en 1925 [79] tel que :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad 1.23$$

avec  $K$  et  $n$  deux paramètres du matériau.

Ce modèle permet de décrire la rhéofluidification ou le rhéoépaississement. En effet, cette équation décrit une viscosité apparente sous la forme,  $\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$ , qui décroît avec  $\dot{\gamma}$  lorsque  $n$  est inférieur à 1 (fluide rhéofluidifiant) et croît avec  $\dot{\gamma}$  lorsque  $n$  est supérieur à 1 (fluide rhéoépaississant). Le cas newtonien est retrouvé pour  $n = 1$ .

Dans la catégorie des fluides non newtoniens, on retrouve également les fluides caractérisés par l'existence d'une contrainte seuil minimum à appliquer pour les faire s'écouler. En dessous de cette contrainte seuil le fluide se comporte comme un solide alors qu'au dessus le fluide s'écoule et retrouve alors le comportement d'un liquide.

Il existe différents modèles proposant l'intégration d'une contrainte seuil dans la courbe d'écoulement, ici nous ne présentons que les plus couramment utilisés :

$$\text{Modèle de Bingham : } \tau = \tau_s + \eta_p \dot{\gamma} \quad 1.24$$

$$\text{Modèle de Casson : } \sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_s} + \sqrt{\beta\dot{\gamma}} \quad 1.25$$

$$1.26$$

Modèle de Herschel-Bulkley :  $\tau = \tau_s + K\dot{\gamma}^n$

avec  $\tau_s$  la contrainte seuil du matériau,  $\eta_{pl}$  la viscosité plastique et  $k$ ,  $\beta$  et  $n$  des paramètres intrinsèques au matériau.

Les courbes d'écoulement résultant des comportements décrits ci-dessus sont résumées sur la figure 11.2.

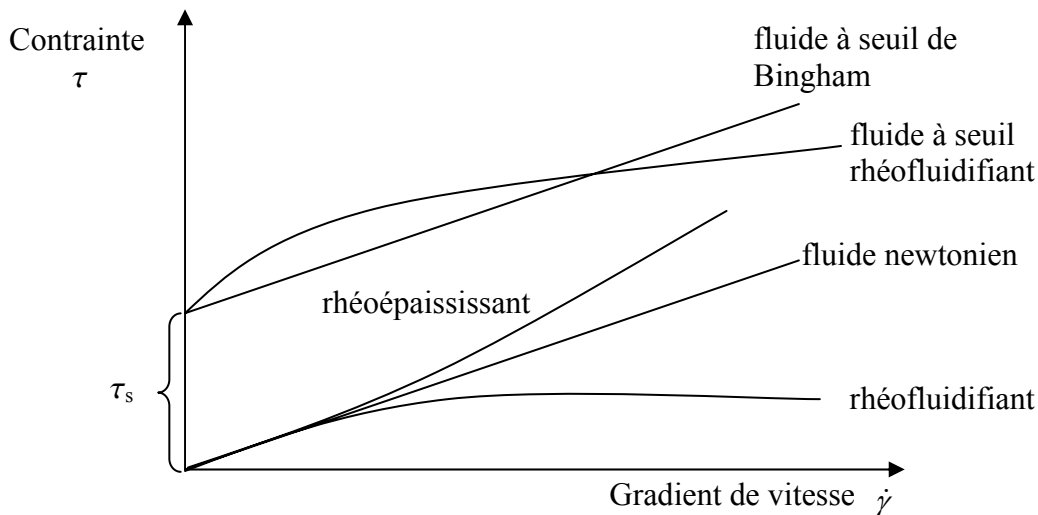


Figure 11.2 : Relation entre le gradient de vitesse et la contrainte, pour différents types de fluides.

### 1.1.2 Rhéométrie

#### i. Technique conventionnelle

Les techniques conventionnelles utilisées pour réaliser des mesures rhéologiques sont nombreuses, ici nous ne nous intéresserons qu'aux écoulements de cisaillement, usuellement créés dans le cas du cisaillement simple et se rapportant alors à différentes géométries de mesure comme la géométrie plan-plan ou la cellule de cisaillement entre deux cylindres coaxiaux (la seule que nous détaillons ici). Ces géométries sont communément appelées géométries de Couette.

#### **Géométrie à cylindres coaxiaux**

Cette géométrie est constituée de deux cylindres coaxiaux en rotation relative (Figure 11.3).

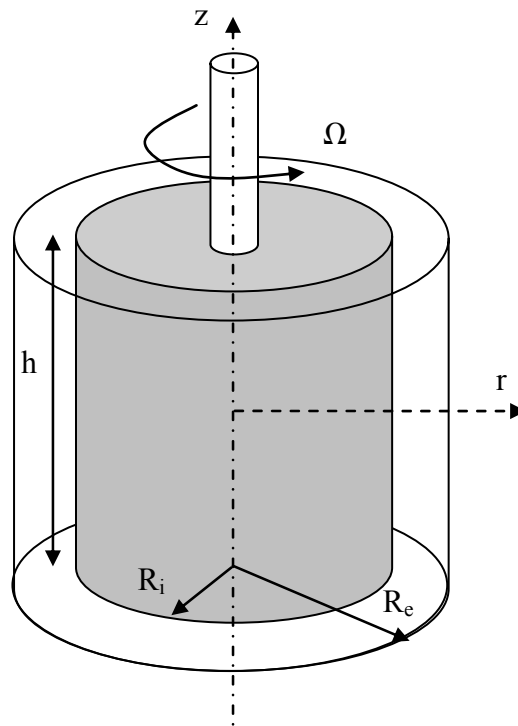


Figure 11.3 : Caractéristiques de la géométrie de Couette à cylindres coaxiaux.

L'espace libre entre les deux cylindres, l'entrefer  $\delta$ , correspond à la différence des rayons respectifs du cylindre extérieur fixe et du cylindre intérieur en rotation :  $\delta = R_e - R_i$ .

En supposant les effets dû au fond de la cuve et à la surface libre négligeables, et par raison de symétrie autour de l'axe des deux cylindres, seule la composante tangentielle des vitesses est non nulle. Il vient alors :

$$v_\theta(r) = r\varpi(r) \quad 1.27$$

Où  $\varpi(r)$  est la vitesse locale de rotation d'une couche de fluide à une distance  $r$ . On peut alors exprimer le gradient de vitesse relatif aux différentes couches fluides en mouvement sous la forme :

$$\dot{\gamma}(r) = -r \frac{\partial(v_\theta / r)}{\partial r} \quad 1.28$$

De plus, en l'absence d'effets inertiels,  $M$ , le couple appliqué par le rotor sur le matériau, s'écrit :

$$M = 2\pi hr^2 \tau(r) \quad 1.29$$

Où  $\tau(r)$  est la distribution radiale des contraintes qui est donc hétérogène et dépendante de  $r$ .

L'expression de la vitesse de rotation le long d'un rayon est donné par :

$$\Omega = \int_{R_i}^{R_e} \frac{\dot{\gamma}}{r} dr \quad 1.30$$

Le problème majeur de cette géométrie est donc que la distribution des contraintes dans l'entrefer dépend de la dimension de ce dernier, mais dans la limite d'un entrefer mince, en supposant le taux de cisaillement constant :

$$\Omega \approx \dot{\gamma} \frac{R_e - R_i}{R_i} \quad 1.31$$

## ii. Nouvelles techniques

Depuis peu, de nouvelles techniques sont mises en oeuvre pour accéder à des données que la rhéométrie conventionnelle ne peut mesurer. Toutes vont dans le même sens et essayent de mesurer des paramètres physiques du matériau non plus à partir du plan de cisaillement comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, mais à partir de la déformation de volumes élémentaires, les uns par rapport aux autres, dans tout l'entrefer de la géométrie conventionnelle. Ces techniques sont donc pour la plupart des techniques de visualisation non destructives de l'écoulement du matériau entre un plan en mouvement et un plan fixe. Par celles ci on va pouvoir réaliser des mesures de vitesses de glissement, d'effets migratoires, de sédimentations sous écoulement, ou encore, de champs de vitesses créés par la rotation du mobile. Les grandeurs physiques usuellement uniquement estimées par des mesures macroscopiques le long du cylindre en rotation, vont l'être dans tout l'entrefer et vont permettre de caractériser l'écoulement à un autre niveau de précision.

Dans ces techniques, nous retrouvons tous les appareillages rhéoptiques qui permettent une visualisation directe de l'écoulement dans l'entrefer et donnent accès à des mesures de profils de vitesse par le biais de l'utilisation de traceurs et d'une méthode P.I.V. (Particle Image Velocimetry). Provenant également d'appareillages rhéoptiques, la mesure par biréfringence ou dichroïsme permet de mesurer par exemple la structure créée par des feuillets d'argile ou encore l'orientation de chaînes de molécules sous écoulement. Cependant, l'inclusion de traceurs peu engendrer une perturbation de l'écoulement à différentes échelles, et, même si cette technique reste peu coûteuse elle n'est pas forcément facile à mettre en oeuvre pour toutes les géométries de mesures. De plus, elle s'applique uniquement à des matériaux transparents et non souillés (par des bulles d'air ou de la poussière par exemple). Il est également possible d'utiliser les techniques basées sur les ultrasons pour mesurer cette fois encore des champs de vitesses au sein du matériau en écoulement [10, 93]. Cette technique est équivalente au suivi optique de particules et permet une résolution spatiale et temporelle suffisante pour avoir accès aux vitesses proches du rotor ou à un suivi de l'écoulement sur plusieurs heures. Cependant encore une fois elle ne reste valable que sur des milieux modèles munis de traceurs.

La vélocimétrie par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique), que nous détaillons au chapitre 2, permet de mesurer directement des profils de vitesses au sein de l'entrefer de géométries conventionnelles en suivant la relaxation du spin d'un noyau d'atome (par exemple le proton du noyau d'hydrogène) préalablement excité et donc sorti de son orientation magnétique préférentielle [19, 91]. Elle a pour avantage de pouvoir traiter des matériaux complexes comme les boues de forage, les ciments ou mortiers, les milieux granulaires, les mousses. Elle reste la plus coûteuse, mais permet des mesures sur des matériaux réels donc non transparents.

Pour terminer, de nombreux autres types d'appareillages permettant de réaliser des mesures rhéologiques existent. Pour n'en citer que les plus courants, on trouve dans ces derniers, le plan incliné qui permet, lorsqu'il est appareillé en conséquence, d'obtenir des profils de vitesse de l'écoulement d'une surface libre ou encore des mesures de hauteurs d'écoulement en fonction du temps [28, 51]. On peut également réaliser des expériences d'écrasement entre plaques transparentes et réaliser une visualisation directe de la structure en écoulement sous microscopie optique [34, 95, 96].

## 1.2 Les fluides thixotropes

### 1.2.1 La thixotropie : définition.

Les fluides thixotropes ont une viscosité qui évolue au cours du temps. On dit que le fluide se déstructure lorsqu'il devient liquide, et inversement, qu'il se structure lorsque une phase viscoélastique apparaît. Ces structurations ou déstructurations sont le plus souvent liées à des phénomènes physico-chimiques. Notons qu'il est important de distinguer la thixotropie, phénomène qui correspond à des évolutions de la viscosité au cours du temps, de la rhéofluidification, qui correspond à des évolutions de la viscosité en fonction de la contrainte ou du gradient de vitesse imposés.

Dans les domaines industriels comme dans le domaine naturel, la thixotropie apparaît comme étant mal comprise et source de problèmes aussi bien pratiques qu'économiques dans certains cas. Pour n'en citer que quelques uns, une mauvaise évaluation des propriétés d'un fluide de forage pétrolier peut engendrer un surcoût d'exploitation du fait du surdimensionnement des pompes nécessaires au redémarrage du fluide structuré après un temps de repos assez long. De même dans l'industrie cimentaire, la thixotropie est au cœur du développement des bétons autoplaçants qui ont la propriété de pouvoir être mis en place dans des géométries complexes ou encore d'être pompés. Dans les domaines naturels, la thixotropie est importante dans la prédiction des glissements de terrain où les sols argileux gorgés d'eau font apparaître de telles propriétés.

### 1.2.2 Mesure des effets thixotropes

#### i. Courbes d'écoulement

La thixotropie peut être estimée à partir des rhéogrammes réalisés en rampes de palier croissants puis décroissants de gradients de vitesse (courbe d'écoulement  $\tau = f(\dot{\gamma})$ ), par

l'amplitude de l'hystérésis. En effet, on dit que plus l'aire contenue entre les deux courbes de montée et descente est grande, plus le matériau est thixotrope. [69, 6, 22, 26, 51].

## ii. Pics de contrainte

La thixotropie étant d'origine structurelle, la structure du matériau évolue avec le temps de repos appliqué. Cette structure formée va augmenter le niveau du seuil d'écoulement du matériau. Le test rhéométrique simple permettant de mesurer l'évolution de la structure dans ce cas se base sur la mesure de l'évolution de la réponse en contrainte au cours du temps à un gradient de vitesse imposé identique pour différents temps de repos appliqués. Ces courbes dites de redémarrage font apparaître des pics de contrainte dont le niveau augmente. L'évolution de la contrainte maximum atteinte avec les temps de repos appliqués est alors représentative de la cinétique de structuration du matériau au repos et donc de la thixotropie de ce dernier.

Pour exemple, ce type de mesures est réalisé pour estimer la thixotropie des fluides de forage. En effet, en réalisant à deux temps de repos différents les mesures de la contrainte maximale atteinte en appliquant un gradient de vitesse assez élevé pour permettre l'écoulement du fluide, l'opérateur de forage peut estimer la cinétique de structuration de la boue de forage et ainsi modifier la formulation du fluide si nécessaire [39, 77, 78]. Ces mesures sont détaillées au chapitre 2.

## iii. Fluages

Pour mesurer la thixotropie avec précision lors de mesures rhéologiques conventionnelles, nous pouvons réaliser des mesures en fluages. Le fluage consiste à partir d'un état déstructuré puis à appliquer une contrainte. On mesure alors les évolutions au cours du temps soit de la viscosité, soit, du gradient de vitesse. Lorsque la contrainte appliquée est en dessous du seuil d'écoulement apparent du matériau étudié, la viscosité, par exemple, augmente. Ceci est le signe de changements structurels (tous problèmes rhéométriques mis à part), donc de la thixotropie. La mesure en fluage est donc efficace mais peut cependant être fastidieuse lorsque les systèmes ont des temps de structuration très longs. Des problèmes de séchage ou de sédimentation peuvent apparaître pendant le temps expérimental nécessaire à la mesure, faussant alors les données. Un exemple de telles mesures est donné sur la figure 14.3 qui représente la viscosité apparente au cours du temps pour différentes contraintes appliquées. Les courbes obtenues à partir de mesures pour des contraintes appliquées autour de la contrainte seuil apparente du matériau se séparent en deux ensembles : pour les contraintes appliquées supérieures à la contrainte seuil, les courbes tendent vers une valeur de viscosité finie, le matériau s'écoule, la déstructuration sous cisaillement prend l'ascendant sur la structuration. Pour des contraintes appliquées inférieures à la contrainte seuil, la viscosité diverge montrant alors que la structuration domine l'écoulement qui va s'arrêter. Ce phénomène est appelé bifurcation de viscosité [23, 24] et peut revêtir des aspects complexes.



#### iv. Mesures en régime solide

Les mesures de modules élastiques sont représentatives des propriétés mécaniques des fluides au repos. Pour les fluides thixotropes, les mesures de  $G'$  sont donc un moyen de mesurer les effets de vieillissement au repos i.e. évolution de la structure à l'arrêt. Pour cela, la déformation et la fréquence doivent être constantes et suffisamment faibles pour ne pas induire de modifications de la structure du matériau. On mesure alors l'évolution de  $G'$  au cours du temps. Ces mesures sont représentatives de la thixotropie du matériau.

Récemment, Fielding et al., Coussot et al. et bien d'autres ont étudié ce vieillissement à partir de telles mesures. Ils montrent que l'évolution du module élastique au cours du temps est croissante et donc mesure une augmentation de l'élasticité due à la structuration du fluide au repos représentative de la thixotropie des différents fluides étudiés [37, 27, 38, 58, 81, 103, 3].

### 1.2.3 Modélisation des phénomènes thixotropes

#### i. Modèles thixotropes

La recherche de modèles pouvant représenter les effets thixotropes est basée sur une approche phénoménologique. Slibar and Paslay furent les premiers à avoir une telle approche de la thixotropie en utilisant l'équation de Bingham (équation 1.24) avec une contrainte seuil non constante. Puis Suetsugu and White ont introduit une expression universelle de cette contrainte seuil transitoire qui s'applique alors pour des fluides au repos ou en écoulement [98, 102]. Ces modèles simples (voir tableau 1) permettent de décrire certains phénomènes apparentés à la thixotropie, mais ne prennent pas en compte les aspects structurels qui sont à l'origine des phénomènes thixotropes. Ces aspects ont alors été décrits comme étant d'origine microstructurelle et font apparaître une certaine cinétique. Ceci passe par la description de la structure des systèmes basée sur un réseau de liens qui se cassent et se reforment sous certaines conditions d'écoulement. Dans la suite, De Kee et Chan Man Fong furent les premiers à proposer d'introduire un paramètre représentant la structure par l'intermédiaire d'un nombre de liens  $n$  à briser pour permettre l'écoulement du matériau [30].

Dans une approche identique, la représentation de la structure a été généralisée en introduisant un paramètre scalaire pour représenter l'extension de la déstructuration sous cisaillement des matériaux thixotropes. Ce paramètre de structure  $\lambda$  représente la fraction de liens entre particules qui ne sont pas cassés dans certaines conditions d'écoulement. Ce concept de paramètre de structure scalaire a été introduit en premier par Moore pour expliquer le comportement en écoulement de pâtes de céramiques, puis par Worall et Tuliani, Cheng et Evans, et plus récemment par Baravian et al. sur une grande variété de systèmes thixotropes [73, 105, 17, 4].

Auteurs	Modèle
Slibar and Paslay (1959)	$\tau = \tau_{sliding} + \mu\dot{\gamma}$
Suetsugu and White (1984)	$\tau = \tau_y + \mu\dot{\gamma}$ et $\tau_y = \tau_{y_0} + \beta\dot{\gamma}(e^{-\alpha\dot{\gamma}})$
De Kee and Chan Man Fong (1993)	$\tau_y = (n_p - n_0) / b_y n_0$
Moore (1959)	$\eta = \eta_0 + C\lambda$
Worall and Tuliani (1964)	$\tau = \tau_y + \eta_0\dot{\gamma} + k\dot{\gamma}\lambda$
Cheng and Evans (1965)	$\eta = \eta(\lambda, \dot{\gamma})$
Baravian et al. (1996)	$\eta(\lambda) = \eta_{inf} / (1 - K\lambda)^2$

Tableau 1 : Exemples de modèles thixotropes suivant une approche microstructurelle indirecte ou directe.

Le but de la plupart de ces modèles est de coupler la cinétique liée à l'évolution de la structure avec l'aspect mécanique du fluide en écoulement. Cependant ils sont tous basés sur la même description des fluides thixotropes [76]:

- Partant du repos, le fluide soumis à une contrainte largement supérieure à la contrainte seuil apparente du matériau va se casser en plusieurs blocs qui peuvent conduire à une séparation en particules élémentaires si la contrainte appliquée est suffisamment élevée.
- Partant d'un état déstructuré, les particules élémentaires peuvent former des blocs, via des liens structurels, et conduire après un certain temps à un arrêt global de l'écoulement et donc à un état de solide apparent.

## ii. Modèle thixotrope simple

### Définition du modèle

Le modèle phénoménologique que nous allons utiliser dans la suite est celui développé dans un premier temps d'un point de vue théorique par Coussot et al. [23] puis d'un point de vue pratique par Roussel et al. [92]. Ce modèle phénoménologique décrit simplement l'évolution de la viscosité en  $\dot{\gamma}$  incluant comme dans d'autres cas un paramètre de structure  $\lambda(t)$ , dont la cinétique est dominée par la compétition entre la structuration du matériau au repos et la déstructuration de ce dernier sous cisaillement. Cette compétition est alors formulée très simplement. Ce modèle a, contrairement aux autres modèles décrits plus haut [62], la capacité de pouvoir représenter au moins qualitativement les phénomènes intervenant aux faibles cisaillements.

Ce modèle s'écrit :

$$\eta = \eta_0 (1 + \lambda^n) \quad 1.32$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\theta} - \alpha \lambda \dot{\gamma} \quad 1.33$$

Dans l'équation de la viscosité (équation 1.32),  $\eta_0$  représente la viscosité du matériau dans son état complètement déstructuré ( $\lambda = 0$ ) et le paramètre  $n$  contrôle la viscosité globale du matériau. L'équation 1.33, est une équation cinétique qui fait intervenir un terme de structuration au repos contrôlé par le paramètre  $\theta$ , représentant un temps caractéristique de structuration au repos, et un terme de déstructuration sous cisaillement contrôlé par le paramètre adimensionnel  $\alpha$ . Cette équation montre donc une compétition entre le terme de structuration au repos et celui de déstructuration sous cisaillement.

L'un des avantages de ce modèle est qu'il ne fait pas intervenir de manière explicite la contrainte seuil du matériau et donc les problèmes de discontinuité, engendrés par la transition solide/ liquide et présents dans les modèles faisant intervenir une contrainte seuil, disparaissent. Cependant, lorsque, dans une partie du matériau, le paramètre de structure tend vers l'infini, la viscosité diverge ce qui correspond alors à un arrêt du matériau. Ce modèle extrêmement simple est donc capable de décrire des écoulements apparemment similaires aux modèles faisant intervenir une contrainte seuil explicite.

### Régime permanent

Dans le régime permanent nous avons  $d\lambda/dt = 0$  et donc à partir des équations 1.33 et 1.32 :

$$\lambda = \frac{1}{\alpha \theta \dot{\gamma}} \quad 1.34$$

$$\tau = \eta_0 \left( 1 + \left( \frac{1}{\alpha \theta \dot{\gamma}} \right)^n \right) \dot{\gamma} \quad 1.35$$

A fin de mettre en évidence différents types de comportements nous calculons la dérivée de l'équation 1.33 :

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = \eta_0 \left( 1 + (1-n) \left( \frac{1}{\alpha \theta \dot{\gamma}} \right)^n \right) \quad 1.36$$

On peut alors extraire trois cas suivant la valeur du paramètre  $n$  dans l'équation 1.36 :

- $n < 1$  : Cas d'un fluide sans contrainte seuil (évolution monotone de la loi de comportement).
- $n = 1$  : Cas d'un fluide de Bingham avec la loi de comportement suivante :  
 $\tau = \eta_0 / \alpha \theta + \eta_0 \dot{\gamma}$ .
- $n > 1$  : Evolution non monotone de la loi de comportement, l'équation 1.36 pouvant prendre des valeurs positives et négatives.

Seul le dernier cas présente un intérêt et nous considérons dans la suite que le paramètre  $n$  sera toujours supérieur à 1. Ce comportement non monotone nous permet de définir un gradient de vitesse critique  $\dot{\gamma}_c$  de sorte que la loi de comportement soit croissante pour  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$  et décroissante sinon. Ainsi pour  $d\tau / d\dot{\gamma} = 0$  nous avons :

$$\dot{\gamma}_c = \frac{k}{\alpha \theta} \quad 1.37$$

Où  $k = (n-1)^{1/n}$ . Ce gradient de vitesse critique est associé à un état de structure critique  $\lambda_c = 1/k$  et donc à une contrainte critique :

$$\tau_c = \eta_0 \left( \frac{n}{n-1} \right) \dot{\gamma}_c \quad 1.38$$

### Régime transitoire

Pour étudier le régime transitoire nous adimensionnons le modèle en utilisant les valeurs critiques définies plus haut :  $\Gamma = \dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c$ ,  $T = \tau / \tau_c$  et  $t^* = t / \theta$ . Ainsi le modèle s'écrit :

$$T = \frac{n-1}{n} (1 + \lambda^n) \Gamma \quad 1.39$$

$$\frac{d\lambda}{dt^*} = 1 - k\lambda\Gamma \quad 1.40$$

Puis nous considérons le cas où une contrainte  $T_0$  est appliquée au fluide. L'état structurel du matériau à  $t^* = 0$  est défini par  $\lambda_0$ . L'équation 1.39 s'écrit :

$$T_0 = \frac{n-1}{n} (1 + \lambda_0^n) \Gamma \quad 1.41$$

En introduisant dans l'équation 1.40 l'expression de  $\Gamma$  ainsi définie, on obtient :

$$\frac{d\lambda}{dt^*} = 1 - \frac{knT_0}{n-1} \frac{\lambda}{1 + \lambda^n} = f(\lambda) \quad 1.42$$

La résolution de l'équation 1.41 donne accès au gradient de vitesse adimensionné à tout instant.

Une analyse de la fonction  $f(\lambda)$  permet de mieux comprendre le comportement engendré par ce modèle (Figure 12.2). Le minimum de la fonction  $f$  est atteint pour  $\lambda = \lambda_c = 1/k$  et la valeur correspondante est alors  $1-T_0$ . On peut alors distinguer trois cas :

- $T_0 < 1$  :  $f(\lambda)$  devient positive et tend vers 1 lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini. La viscosité tend également vers l'infini et donc le matériau s'arrête.
- $T_0 = 1$  :  $f(\lambda)$  s'annule pour  $\lambda = \lambda_c$  mais le fluide correspond également au cas précédent.
- $T_0 > 1$  :  $f(\lambda)$  possède deux racines  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , dans le cas où  $\lambda_0 < \lambda_2(T_0)$ , l'écoulement tend vers un écoulement établi, dans le cas contraire il s'arrête.

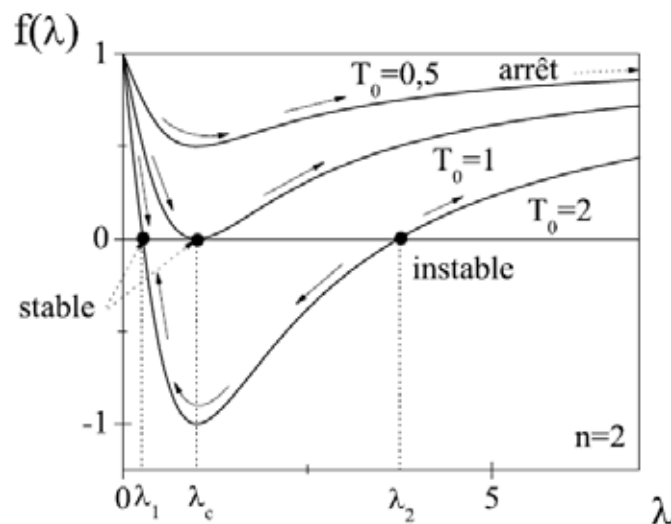


Figure 12.2 : Diagramme de phase du paramètre de structure du modèle ( $n > 1$ ). Evolution de  $f(\lambda)$  issue de l'équation 1.41 en fonction de  $\lambda$  pour différentes valeurs de la contrainte adimensionnée (Figure issue de [92]).

## 1.3 Les émulsions

### 1.3.1 Généralités

Une émulsion simple est par définition une dispersion d'un fluide A de densité  $d_A$  et de viscosité  $\mu_A$  dans un fluide B de densité  $d_B$  et de viscosité  $\mu_B$  différentes de  $d_A$  et de  $\mu_A$ , non miscibles. Le mélange de ces deux fluides (l'émulsification) donne un fluide C d'une viscosité  $\mu_C$  ayant des propriétés particulières. Dans ce cas la phase dispersée (ou non continue) est le fluide A et la phase continue le fluide B. On peut cependant différencier deux cas, le cas où  $d_A > d_B$  et le cas inverse où  $d_A < d_B$ . Dans le premier cas l'émulsion formée est appelée émulsion directe, c'est par exemple la dispersion de l'huile dans l'eau. Dans le second cas, l'émulsion est appelée inverse ou indirecte ce qui est le cas d'une émulsion d'eau dans l'huile. Toutes les émulsions ne sont pas simples, on peut en trouver de multiples, c'est-à-dire

des émulsions d'émulsions. Dans ce cas la phase A est par exemple dispersé dans la phase B, le tout est alors dispersé dans la phase C. Ce procédé trouve toute sa justification dans les émulsions pharmaceutiques.

Les émulsions sont par nature des composés instables thermodynamiquement. Elles vont en effet toujours chercher à retrouver leur équilibre qui correspond à l'état séparé des deux phases. On peut cependant former des émulsions stables en contrôlant la surface développée par l'ensemble des gouttes formées. Pour cela plusieurs techniques sont possibles, dans la première, il s'agit de diminuer la taille des éléments (gouttes) de la phase dispersée. Il existe théoriquement un diamètre critique des gouttes pour lequel l'émulsion se stabilise d'elle-même. En dessous de cette barrière énergétique, l'émulsion formée est stabilisée par les forces aux interfaces entre la phase continue et la phase dispersée et par les interactions à courtes et moyennes portées entre les différents éléments. Une deuxième technique est d'utiliser des suspensions solides colloïdales qui permettent de stabiliser l'émulsion en viscosifiant la phase continue et en créant des répulsions stériques particules/gouttelettes si le mouillage des solides par la phase dispersée est contrôlé et quasi nul. Enfin, la dernière technique utilisée pour stabiliser une émulsion est la plus usitée, passe par l'utilisation de tensioactifs.

### 1.3.2 Les surfactants

Ces molécules vont venir stabiliser l'interface entre les deux phases par adsorption à la surface des gouttelettes. Pour réaliser cette fonction, le surfactant doit être une molécule amphiphile et donc la majorité sont des tensioactifs. Ces derniers se composent d'une tête polaire hydrophile et d'une queue hydrophobe composée d'une chaîne carbonée. Le choix des tensioactifs est réalisé sous plusieurs contraintes. Ils doivent tout d'abord être solubles dans l'une des deux phases, mais également s'adsorber rapidement et fortement aux interfaces, contrôler les processus qui déterminent le sens de l'émulsion (directe ou inverse) et enfin ne pas avoir d'interactions néfastes avec d'autres composants de l'émulsion. Une des données primordiales pour développer de telles propriétés provient de l'asymétrie de la molécule tensioactive, c'est-à-dire la différence entre la longueur de la chaîne carbonée et la taille de la tête polaire. La prépondérance de l'une sur l'autre définit le niveau du tensioactif dans la HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), la balance hydrophile / lipophile. Cette échelle de caractérisation des tensioactifs va indiquer quelle émulsion peut être réalisée avec tel type de tensioactifs. La valeur HLB peut être calculée à partir de l'équation proposée par Davies et al [29] :

$$HLB = 7 + \Sigma(\text{contribution des groupes hydrophiles}) + \Sigma(\text{contributions des groupes hydrophobes})$$

(Les contributions des groupes hydrophobes étant négatives).

Cette échelle graduée de 1 à 40 définit que pour des tensioactifs ayant une HLB inférieure à 6 l'émulsion réalisée sera inverse, alors que pour une HLB supérieure à 14 l'émulsion réalisée

sera directe. On peut récapituler les diverses utilisations des tensioactifs suivant leur valeur HLB dans le tableau 2.

Valeur HLB	Fonction
3 - 6	Emulsifiant eau dans huile (E/H)
7 - 9	Agent mouillant
8 - 15	Emulsifiant huile dans eau (H/E)
12 - 15	Détergent
15 - 18	Solubilisant, hydrotrope

Tableau 2 : Valeur HLB de surfactants et les fonctions normalement associées.

Le choix du tensioactif est donc primordial dans la réalisation de l'émulsion que l'on veut former. La concentration en tensioactifs dans une émulsion est également très importante. Nous allons chercher systématiquement à saturer les interfaces par les molécules amphiphiles. C'est pourquoi la surconcentration en tensioactifs est souvent de mise.

### 1.3.3 L'émulsification

Nous avons vu au paragraphe précédent que le choix du tensioactif est très important pour la stabilité de l'émulsion. Après avoir choisi ce dernier suivant sa HLB, il faut maintenant choisir la méthode et la technique d'émulsification. Il existe en effet différentes techniques, la principale reste l'utilisation d'un agitateur pour cisailier successivement la phase dispersée mélangée au tensioactif, puis la phase continue. La forme de l'agitateur (à turbine, à pales, hélicoïdale, magnétique...) et la vitesse de rotation, donc le cisaillement imposé au fluide, sont très importants quant au résultat escompté. Il n'y a pas une technique d'émulsification mais une multitude. La plupart d'entre elles sont totalement empiriques et résultent de l'utilisation de tel type de produit et de tel type d'agitateur pour obtenir tel type d'émulsion. De manière générale, l'utilisation d'un agitateur suffisamment puissant suffit à émulsionner correctement, dans le but d'obtenir une granulométrie de gouttes proche du micromètre. Le cisaillement induit par l'agitateur étant en compétition avec la tension interfaciale des gouttes, pour un cisaillement donné, un état d'équilibre est atteint lorsque les gouttes ont atteint un diamètre d'équilibre pour lequel la tension interfaciale compense le cisaillement.

### 1.3.4 Mécanisme de séparation des émulsions

#### i. La coalescence

La coalescence est un phénomène déstabilisant qui cherche à reformer la phase dispersée. Le mécanisme est simple, il commence lors du rapprochement de deux gouttes, et débute par le drainage de la phase continue qui les sépare (Figure 13.1 a.). Puis les molécules amphiphiles en contact vont se recombiner pour diminuer la surface du nouvel élément ainsi créé qui va

être obtenu par la croissance d'un pore entre les deux anciennes gouttes (Figure 13.1 b. et c.). Ce phénomène de fusion de deux gouttes apparaît surtout lors de la phase d'émulsification ou dans le cas d'un défaut de tensioactif.

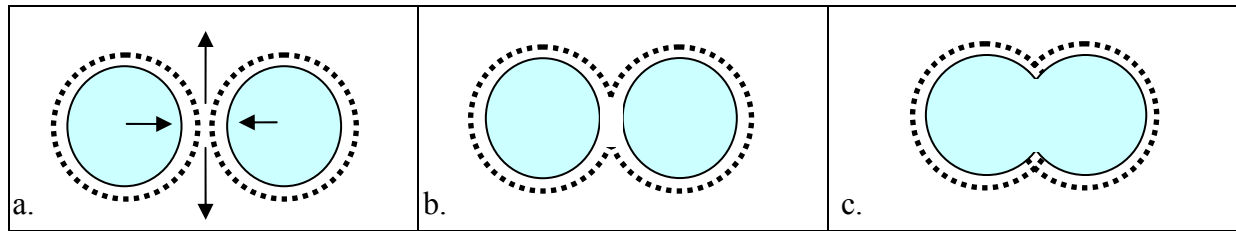


Figure 13.1 : Processus de coalescence de deux gouttes recouvertes de molécules amphiphiles (pointillés), a. drainage de la phase continue, b. réarrangement des molécules amphiphiles et c. croissance d'un pore.

## ii. Sédimentation et crémage

La sédimentation est l'évolution la plus courante des émulsions. Elle est due au déplacement spontané des gouttes sous l'effet de la gravité, comme dans le cas des suspensions. Dû aux différences de densités, les gouttes d'huile dispersées dans une phase aqueuse migrent vers le haut (crémage) alors que inversement, les gouttes d'eau dispersées dans une phase huileuse migrent vers le bas (sédimentation). La vitesse de sédimentation dépend fortement de la taille des gouttes et de la différence de densité des deux phases. On peut facilement calculer la vitesse de sédimentation d'une goutte d'émulsion de rayon  $R = 1\mu m$ , d'un incrément de masse volumique  $\Delta\rho = 100kg.m^{-2}$ . La force de gravité exercée sur la goutte s'écrit :

$$F_{gravité} = \frac{4\pi}{3} R^3 \Delta\rho g \quad 1.43$$

Avec  $g$  l'accélération due à la gravité.

Lorsque la goutte se déplace à une vitesse  $v$ , elle est soumise à une force hydrodynamique proportionnelle à la viscosité de la phase continue :

$$F_{hydro} = 6\pi R\eta v \quad 1.44$$

L'expression de la vitesse de sédimentation est alors obtenue à l'équilibre de ces deux forces :

$$v = \frac{2}{9} \frac{R^2 \Delta\rho g}{\eta} \quad 1.45$$

Prenons par exemple le cas d'une émulsion inverse de phase continue huile dont la viscosité avoisine le Pa.s, on trouve alors que la vitesse de sédimentation d'une goutte de rayon  $1\mu m$  dans cette émulsion est de  $0.2 \cdot 10^{-9} m.s^{-1}$  ou encore  $0.7 \mu m.h^{-1}$ . On voit alors que la sédimentation dans ce type de système est négligeable lorsque l'on considère les temps mis en jeu dans nos expériences ( $t_{exp} < 5h$ ).



### iii. Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est une évolution lente mais universelle des émulsions qui a pour origine la différence de pression entre les petites et les grosses gouttes (pression de Laplace). Le mécanisme d'évolution est un transfert de molécules par la phase continue entre une petite et une plus grosse goutte. Cet effet est dû à la solubilité de la phase dispersée dans la phase continue, car même si on dit les fluides insolubles, il reste toujours une solubilité d'une phase dans l'autre de quelques pourcents. Dans le cas des émulsions inverses, le fait d'ajouter du sel (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, etc.) dans l'eau permet de réduire ce phénomène. Les ions hydratés étant très insolubles dans une phase organique.

#### 1.3.5 Mécanismes de stabilisation des émulsions

Une émulsion est fondamentalement un système instable, on peut cependant chercher à réduire les phénomènes déstabilisants. Une première approche pour éviter la coalescence, par exemple, est d'utiliser des polymères à la place de tensioactifs. Ces polymères sont constitués d'un bloc lipophile et d'un bloc hydrophile, comme de grands tensioactifs, et vont permettre une répulsion stérique plus importante et une diminution du transfert de molécule au niveau des interfaces. Une seconde approche consiste à stabiliser l'émulsion en y ajoutant de fines particules solides [106, 56, 57]. Ces dernières s'adsorbent aux interfaces donnant alors un caractère répulsif supplémentaire ayant pour effet de stabiliser l'émulsion.

Cependant ces techniques utilisées pour stabiliser les émulsions peuvent si elles sont mal contrôlées engendrer la floculation des gouttes (attachement des chaînes polymères ou des particules chargées) et donc augmenter considérablement la vitesse de sédimentation.

#### 1.3.6 Rhéologie des émulsions

Les émulsions sont très utilisées dans différents domaines industriels et sont étudiées avec précision dans le but de comprendre les phénomènes mis en jeu sous écoulement. On peut tout d'abord différencier la rhéologie des émulsions concentrées de celle des émulsions dont la concentration est en dessous de 50 % en volume de phase dispersée. Ces dernières se comportant la plupart du temps comme des fluides newtoniens, nous nous attacherons donc plus en détail à la rhéologie des émulsions concentrées.

Les émulsions concentrées ont classiquement le comportement d'un fluide visqueux à seuil qui peut être également fonction de la dimension des gouttelettes formées [87, 88, 89]. Leur comportement peut être correctement représenté par un modèle de fluide à seuil de type Herschel-Bulkley (équation 1.26). Ces émulsions concentrées sont du fait de leur formulation soumises la plupart du temps au phénomène de floculation des gouttes. Les systèmes de gouttes ainsi formés sont alors susceptibles d'être brisés sous cisaillement ce qui explique la partie rhéofluidifiante de leur comportement rhéologique. Cependant, la floculation n'entraîne pas de liens permanents entre les gouttes.

Mason et al. et Pal ont étudié l'évolution du seuil d'écoulement en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée [64, 65, 66, 82, 83, 84]. Ils démontrent que pour des émulsions dont le rayon des gouttes varie entre 0.25 et 1 $\mu$ m, elles peuvent être classifiées suivant différentes gammes de concentrations  $\phi$  :

- $0 < \phi < 0.58$  : Pas de seuil d'écoulement, les gouttes ne sont pas assez proches pour interagir.
- $0.58 < \phi < 0.64$  : Apparition d'un seuil d'écoulement et indépendance de ce dernier avec la taille des gouttes.
- $0.64 < \phi$  : La contrainte seuil évolue et l'écoulement devient inhomogène (fracturation, possible coalescence,...). Les gouttes sont toutes en contact avec leurs voisines et sont déformées.

Ces auteurs ont étudié l'évolution du seuil avec la taille des gouttes de rayon  $r = a$ , en normalisant les mesures de la contrainte seuil par la pression de Laplace ( $\approx \sigma/a$ ). Ils obtiennent alors une courbe maîtresse démontrant l'indépendance de l'évolution du seuil avec le diamètre des gouttes des émulsions de différentes concentrations. Des mesures du module élastique en fonction de la taille des gouttes d'émulsions monodisperses montrent également l'indépendance de l'évolution des propriétés mécaniques avec la taille des gouttes et viennent donc renforcer ce résultat [63].

D'autre part, les émulsions concentrées ont également été étudiées par des techniques rhéométriques permettant de mesurer des profils de vitesse au sein de l'entrefer d'une géométrie à cylindres coaxiaux. Hollingsworth et al. montrent, via des mesures par vélocimétrie IRM, que des bandes de cisaillement i.e. cisaillement quasiment constant sur une certaine distance dans l'entrefer, apparaissent sur les profils de vitesse. Ces localisations du cisaillement sont fonction de la concentration en gouttes dans l'émulsion formulée mais également de la vitesse de rotation du cylindre interne [47]. Les mesures de profils de vitesse réalisées par Bécu et al. en vélocimétrie rhéo-ultrasonore font également apparaître de tels phénomènes dans une géométrie de mesure équivalente pour certains régimes d'écoulement [10, 11, 93]. Ces différentes mesures ont été réalisées sur des émulsions dont la concentration était supérieure à 70%.

## 1.4 Les argiles

### 1.4.1 Origines et définitions

#### i. Généralités

Les argiles sont issues de la transformation de roches, et se présentent sous la forme de feuillets dont la taille est inférieure à 3,9  $\mu$ m selon le critère de Wentworth. Les argiles font donc partie des colloïdes. Il existe quatre modes de formation des argiles. Le premier provient d'un héritage mécanique, érosion d'une roche puis sédimentation, le deuxième plus récent fait intervenir la cristallisation en solution, le troisième est le résultat de la dégradation d'une argile complexe en une autre plus simple et enfin le dernier, est issu de la formation d'une

argile élaborée à partir d'une argile simple. Ces argiles se reconnaissent par leur couleur, leur granulométrie, leur forme, leur réactivité, leur capacité d'échange ionique. A la suite de l'arrivée de la diffraction des rayons X, les argiles ont été classées selon la famille cristallographique à laquelle elles appartiennent.

## ii. Structure

La plupart des argiles se présentent à l'échelle microscopique sous la forme d'agrégats de particules élémentaires. Celles-ci sont des objets anisotropes qui ressemblent à des disques ou à des plaques de plusieurs centaines de nanomètres de long sur quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. La structure en couche de feuillets successifs n'apparaît qu'au niveau de cette échelle et l'espace qui existe entre les feuillets peut être de trois natures différentes en fonction de la charge présente dans celui-ci : Le cas le plus courant est lorsque l'espace est chargé positivement, cations dans l'espace interfoliaire, ce qui correspond à un feuillet chargé négativement en raison de substitutions. On peut également retrouver l'inverse, un feuillet chargé positivement et un espace interfoliaire chargé négativement dû aux anions assurant l'électroneutralité. Enfin, le dernier cas est celui d'une neutralité de l'espace interfoliaire et des feuillets eux-mêmes, c'est le cas des micas, des talcs, des kaolins...

La cristallographie des argiles est caractérisée par l'existence d'un plan d'alumine octaédrique (ou de magnésium) intercalé entre deux plans de silice tétraédrique avec mise en commun des oxygènes (voir figure 14.1). Dûs aux possibles substitutions de certains ions dans les tétraèdres et les octaèdres, il peut apparaître des déficits de charges positives compensés par l'intercalation de cations formant alors l'espace interfoliaire. La distance cristallographique caractéristique correspond à l'épaisseur d'un feuillet et de l'espace interfoliaire (Figure 14.1), noté  $d_{001}$  d'après les indices de Miller. Le nombre de ces cations définit alors la capacité d'échange cationique (CEC). La C.E.C. est définie comme le nombre de cations monovalents à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de 100g d'argile sèche [86]. Elle dépend à la fois du rayon des cations hydratés, de leur charge et de leur masse atomique.

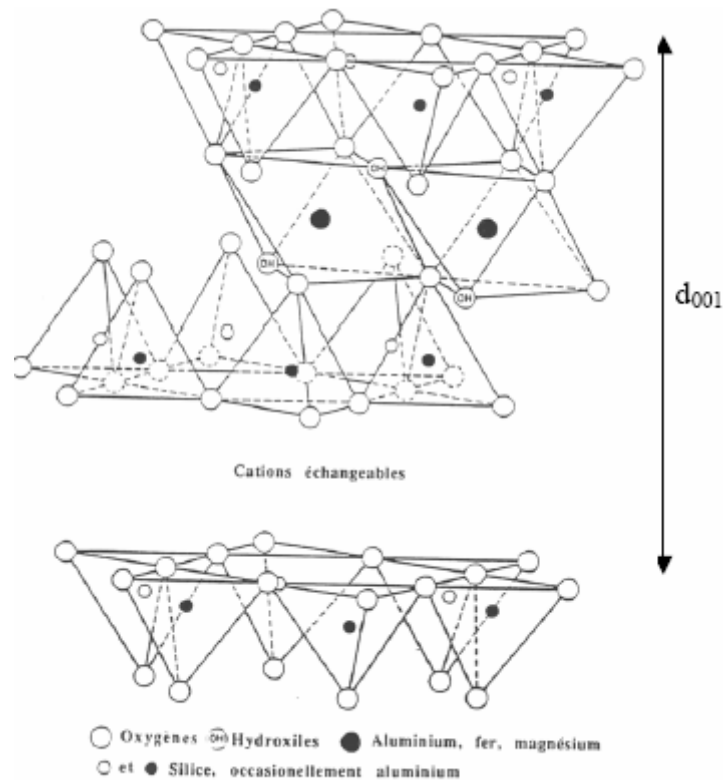


Figure 14.1 : Structure cristallographique généralisée d'une argile.

Le tableau 3 récapitule les différentes argiles suivant les principaux composants présents.

Principales familles		Composants dominants				
		Si, Al	Si, Al, Mg, Fe	Si, Al, Mg	Si, Mg	Si, Fe
Minéraux à 2 couches		<i>Kaolinite, Halloysite</i>	<i>Berthiérine</i>	<i>Amésite</i>	<i>Serpentine, Chrysotile</i>	<i>Greenalite, Cronstedtite</i>
Minéraux à 3 couches	Illites et vermiculites	<i>Illite, Vermiculite</i>	<i>Illite, Vermiculite</i>	<i>Vermiculite</i>		<i>Glauconite</i>
	Smectites	<i>Montmorillonite</i>	<i>Beidellite</i>	<i>Saponite</i>	<i>Stévensite, Hectorite</i>	<i>Nontronite</i>
	Chlorites	<i>Chlorite</i>	<i>Chlorite</i>	<i>Chlorite</i>	<i>Chlorite</i>	<i>Chlorite</i>
	Pyrophyllite et talc	<i>Pyrophyllite</i>	<i>Minnésotaite</i>		<i>Talc</i>	
Minéraux en lattes				<i>Attapulгите</i>	<i>Sépiolite</i>	

Tableau 3 : Classification des argiles communes.

La structure de ces argiles peut être modifiée par la présence d'eau. En effet les smectites ont une capacité à gonfler, c'est-à-dire que les molécules d'eau vont venir s'intercaler dans l'espace interfoliaire dû aux cations compensateurs qui y sont présents. La distance entre les feuillets augmente donc en fonction du nombre de molécules d'eau s'intercalant.

#### 1.4.2 Traitement organophile

L'intérêt du traitement organophile est de donner à l'argile une plus grande affinité pour les milieux organiques. Il est réalisé soit par un échange cationique au niveau de l'espace interfoliaire : les cations dans cet espace sont remplacés par des cations contenant une grande

chaîne alkyle. Une des conséquences de cette transformation est d'écartier les feuillets, cet écartement va cependant dépendre de la conformation de la chaîne alkyle (horizontale, verticale, de biais).

Techniquement, le mode opératoire d'un tel échange reste simple. L'argile est mise en solution sous agitation, puis le bromure ou le chlorure de l'alkylonium désiré est introduit. Il suffit alors de récupérer le précipité, qui est lavé puis séché. Un procédé de préparation à l'état solide existe également, il consiste à mélanger des poudres et à élever la température. Les temps de préparation sont plus longs et la mesure de concentration plus imprécise.

Une autre technique est le greffage de polymères sur la surface chargée négativement. Cette technique est très utilisée car simple à mettre en œuvre. Le problème de ces traitements est qu'ils sont réalisés de manière industrielle, on n'a donc pas d'information sur le traitement effectué pour modifier l'argile.

### 1.4.3 Les interactions dans les argiles

Comme nous l'avons vu, les interactions dans la zone interfoliaire ont pour origine d'importants phénomènes électriques qui donnent naissance à des forces interparticulaires. L'hydratation des cations compensateurs sur la surface du feuillet provoque un affaiblissement de l'interaction électrostatique les retenant à l'argile. Ils vont avoir tendance à diffuser dans le milieu et à former une double couche électronique à la surface des feuillets.

Les forces entre les feuillets peuvent être décrites par la théorie DLVO qui met en jeu la compétition entre les forces attractives de Van der Waals, exprimé sous la forme du potentiel  $V_a$ , pour des particules sphériques et les forces de répulsion électrostatique, potentiel  $V_r$ . Les expressions de ces potentiels sont les suivantes :

$$V_a = \frac{Ha}{12(r-2a)} \quad 1.46$$

$$V_r = \frac{64n_0kT\gamma_0^2}{K} \exp(-Kr) \quad 1.47$$

où H est la constante de Hamaker, a le rayon des particules, r la distance les séparant,  $n_0$  est le nombre d'ions dans la solution,  $\gamma_0$  le potentiel à la surface, T la température, k la constante de Boltzman et K l'inverse de la longueur de Debye.

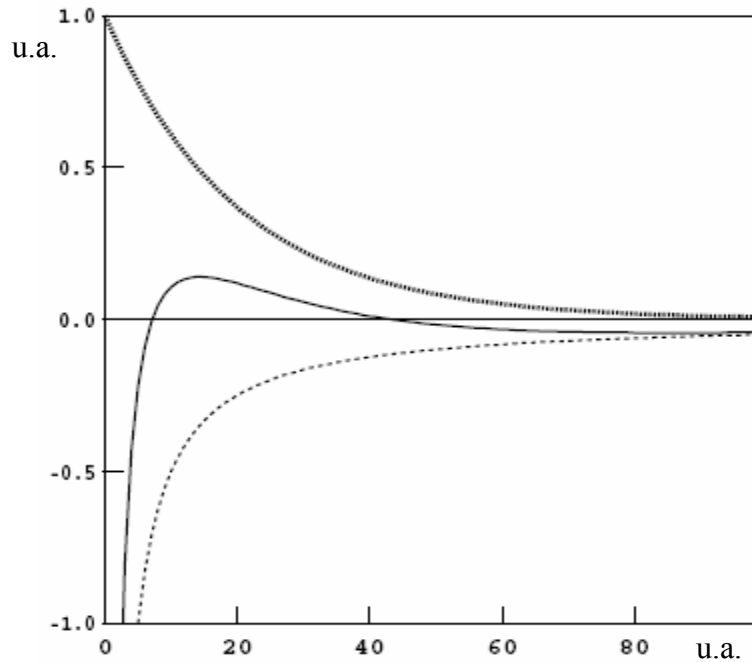


Figure 14.2 : Représentation du potentiel électrostatique total (ligne continue) résultant de la compétition entre les forces attractives de Van der Waals (tirets) et des forces électrostatiques (pointillés). Echelles arbitraires.

La résultante des forces attractives et répulsives fait apparaître un puits de potentiel aux courtes distances interparticulaires qui montre la possibilité de former des agrégats *quasi* définitifs. Lorsque les particules sont assez éloignées, les forces attractives entre les particules sont dominantes, elles peuvent alors flocculer. Entre, une barrière répulsive de potentiel apparaît au niveau de la longueur de Debye. Donc tant que la barrière électrostatique est suffisamment haute, les particules restent éloignées l'une de l'autre. On parle alors de stabilisation électrostatique.

La stabilité des suspensions colloïdales est donc en étroite relation avec la structure de la double couche qui dépend elle-même de la nature du cation compensateur et de la force ionique du fluide suspendant. Partant de la connaissance de la double couche, la théorie DLVO permet de rendre compte de nombreux phénomènes observés expérimentalement, mais elle sert aussi de base théorique importante dans l'étude de l'arrangement des feuillettes les uns par rapport aux autres.

#### 1.4.4 Rhéologie des suspensions d'argile

La rhéologie des suspensions est généralement connue dans le cadre de suspensions diluées, alors que l'écoulement des suspensions plus concentrées est mal connu et surtout plus difficile à comprendre.

Dans le cadre des suspensions diluées, le calcul de la viscosité du fluide peut être réalisé à partir de l'équation d'Einstein [33] pour des concentrations inférieures à 2%, et pour de plus grandes fractions volumiques en solides (< 10%) par l'équation de Batchelor [8]. Pour des suspensions moyennement concentrées ou concentrées, beaucoup d'approches théoriques ont

également été proposées [42, 61, 55 et 90]. Cependant, pour de fortes concentrations en solide, un contact direct peut apparaître entre deux particules. Ceci est possible si les forces attractives sont suffisamment fortes par rapport aux forces répulsives.

Pour le cas des argiles, la polarisation des surfaces rend ces contacts quasiment obligatoires dès les très faibles concentrations. Le comportement sous cisaillement des suspensions d'argile n'est pas simple et dépend évidemment de la concentration en solide. En plus d'un caractère rhéofluidifiant [101, 59, 20], ces fluides ont classiquement un seuil de contrainte sous lequel ils ne peuvent s'écouler. Ce seuil est fonction de la concentration en particules [77, 85, 21]. Les suspensions d'argile ont la particularité d'être également thixotropes, ce qui implique des phénomènes temporels. La réalisation de mesures en fluage (réponse à une contrainte fixe pendant un temps long) peut donner d'importantes informations sur les temps caractéristiques liés à la structuration et à la déstructuration. De telles mesures ont été réalisées par Coussot et al. [23, 24], un exemple est représenté figure 14.3.

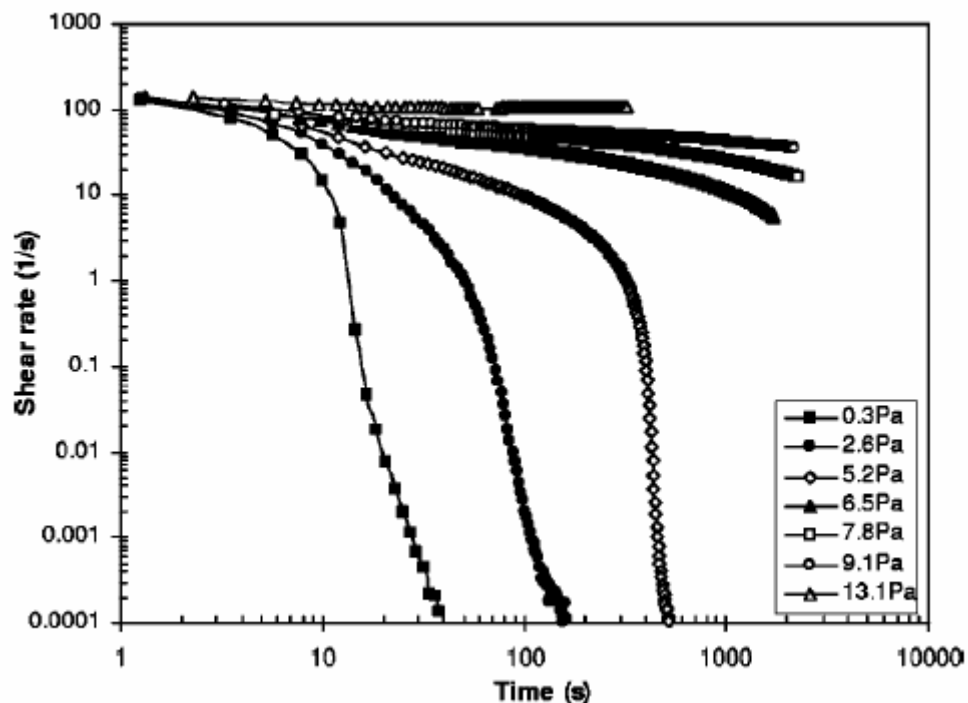


Figure 14.3 : Fluages sur une suspension de bentonite. Contraintes imposées sans temps de repos (figure issue [23]).

L'ensemble de courbes de fluage réalisé autour de la contrainte seuil du matériau fait apparaître un comportement complexe. Classiquement, si la contrainte appliquée est supérieure à la contrainte seuil, le matériau s'écoule, alors que si elle est inférieure le matériau s'arrête. On peut remarquer que les temps d'arrêt du matériau sont également très différents si la contrainte imposée est légèrement ou largement inférieure à la contrainte seuil du matériau. Ces aspects temporels revêtent une grande importance quant au comportement du matériau près de la transition mais également dans le cas de la validité des mesures en rhéologie conventionnelle. C'est dans ce contexte que des mesures rhéologiques locales permettent de déterminer correctement l'influence des hypothèses simplificatrices réalisées. Sur les

suspensions d'argiles, des mesures en vélocimétrie par IRM ont été réalisées par Raynaud et al. [91]. Ici, le fluide a été déstructuré sous cisaillement puis positionné dans l'IRM. Les profils de vitesse sont mesurés suivant un protocole identique à celui décrit au chapitre 2. Les courbes montrent, dans un cas similaire aux émulsions, une localisation du profil de vitesse dans l'entrefer de la géométrie cylindrique (Figure 14.4). Entre 80 et 5 tr/min la zone cisailée se réduit de plus en plus.

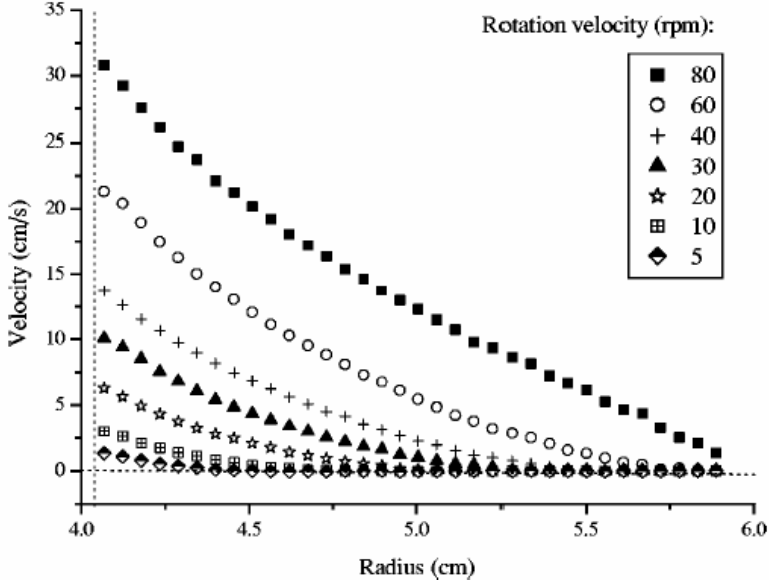


Figure 14.4 : Profils de vitesse pour différentes vitesses de rotation imposées sur une suspension de bentonite. L'entrefer est compris entre  $R = 4\text{cm}$  et  $R = 6\text{cm}$  (figure issue de Raynaud et al. 2002).

Les effets temporels de structuration sous cisaillement et structuration au repos sont représentés respectivement sur les figures 14.5 a et 14.5 b. On peut voir l'importance de ces effets sur les profils de vitesse. Les profils à différents temps d'écoulement pour une vitesse imposée fixe, (Figure 14.5 a) démontrent l'existence d'un régime transitoire avant la localisation finale.

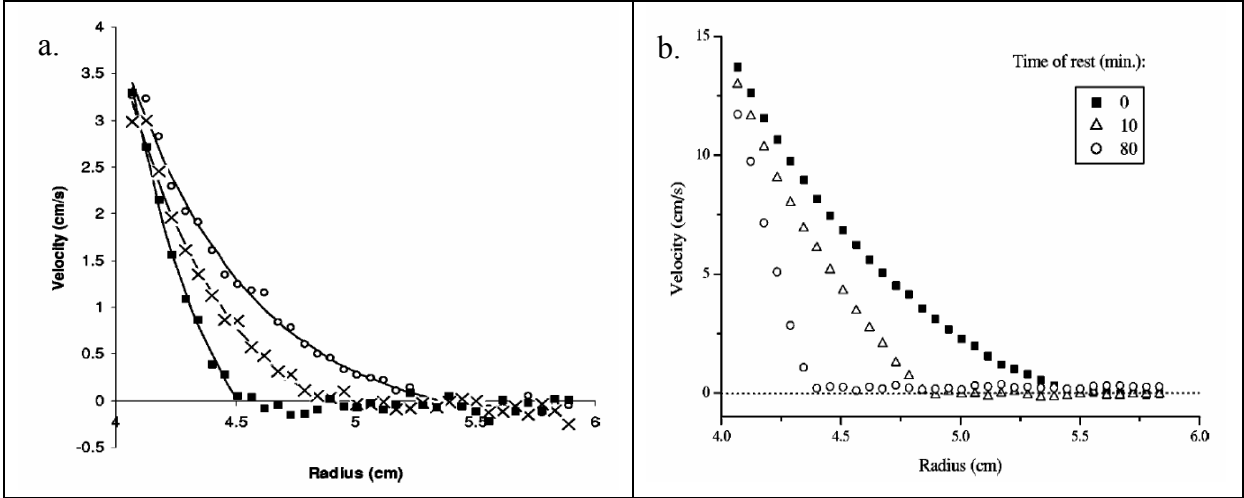


Figure 14.5 : Profils de vitesse d'une suspension de bentonite. a. Evolution temporelle du profil de vitesse pour une vitesse de rotation donnée, avec de droite à gauche les profils à 32, 135 et 1287s. b. Influence du temps de repos sur les profils de vitesse. (Figures issues de [91]).



Ce régime est marqué par l'évolution temporelle de la distance cisailée dans l'entrefer. En effet, pour une vitesse imposée constante, cette dernière décroît sensiblement. Ici le matériau avait préalablement été déstructuré durant un précisaillement.

Sur la figure 14.5 b, le fluide a été précisailé pour revenir à son état déstructuré, puis un temps de repos est appliqué avant d'imposer toujours la même vitesse de rotation, ici 40 tr/min. L'effet des différents temps de repos imposés est mis en exergue. En effet, plus le temps de repos est long plus les profils de vitesse sont localisés près de la paroi du rotor. Ceci démontre la création d'une structure due à l'agrégation de particules, structure de plus en plus rigide au fur et à mesure du repos appliqué.

Ces matériaux argileux font donc apparaître des comportements sous écoulement relativement complexes. Ceux-ci sont dus à la structure même créée par les interactions entre les plaquettes d'argiles chargées. Le comportement de ces systèmes est donc caractérisé par de forts aspects thixotropes marqués par l'existence d'une divergence de la viscosité pour certaines contraintes ou du gradient de vitesse aboutissant à l'arrêt du matériau, mais également, lors de mesures de champs de vitesse dans l'entrefer d'une géométrie Couette, par une localisation progressive des profils de vitesse pour une même vitesse de rotation du rotor. La structuration au repos montre également ces aspects.

## 1.5 Les fluides de forage

### 1.5.1 Généralités

Le succès technique et économique d'une opération de forage d'un puit pétrolier dépend pour une large part de la qualité du fluide de forage utilisé. Il faut savoir que le coût du fluide proprement dit est relativement faible par rapport au coût global des opérations mais l'optimisation de la composition du fluide en fonction des caractéristiques de la formation à forer peut réduire efficacement le coût global des opérations de forage. Le fluide est préparé dans les bacs à boues, il est injecté à l'intérieur des tiges jusqu'à l'outil d'où il remonte dans l'annulaire, chargé des déblais formés au front de taille (cuttings). Avant d'être recyclé, le fluide subit, à la sortie du puit, différents traitements (tamisage, dilution, ajout de produit) de façon à éliminer les déblais transportés et à réajuster ses caractéristiques physico-chimiques à leurs valeurs initiales (Figure 15.1). Les boues de forage forment un domaine extrêmement vaste tant en raison de leur nombre ou du nombre de leurs constituants qu'en raison de nombreux facteurs physiques et chimiques qui peuvent les modifier d'une manière réversible ou irréversible. Pour n'en citer que quelques uns, l'influence des différentes classes granulométriques des divers solides présents dans les boues de forage a un impact important. En effet, nous le verrons plus en détail plus loin, la sédimentation des solides, d'une taille allant d'une dizaine à une centaine de micromètres, utilisés pour ajuster la densité de la boue peut entraîner de lourds dommages. On peut également prendre comme exemple ici le rôle des particules colloïdales aux interfaces d'une émulsion ou encore l'importance du traitement des argiles utilisées pour modifier les effets thixotropes du fluide de forage.

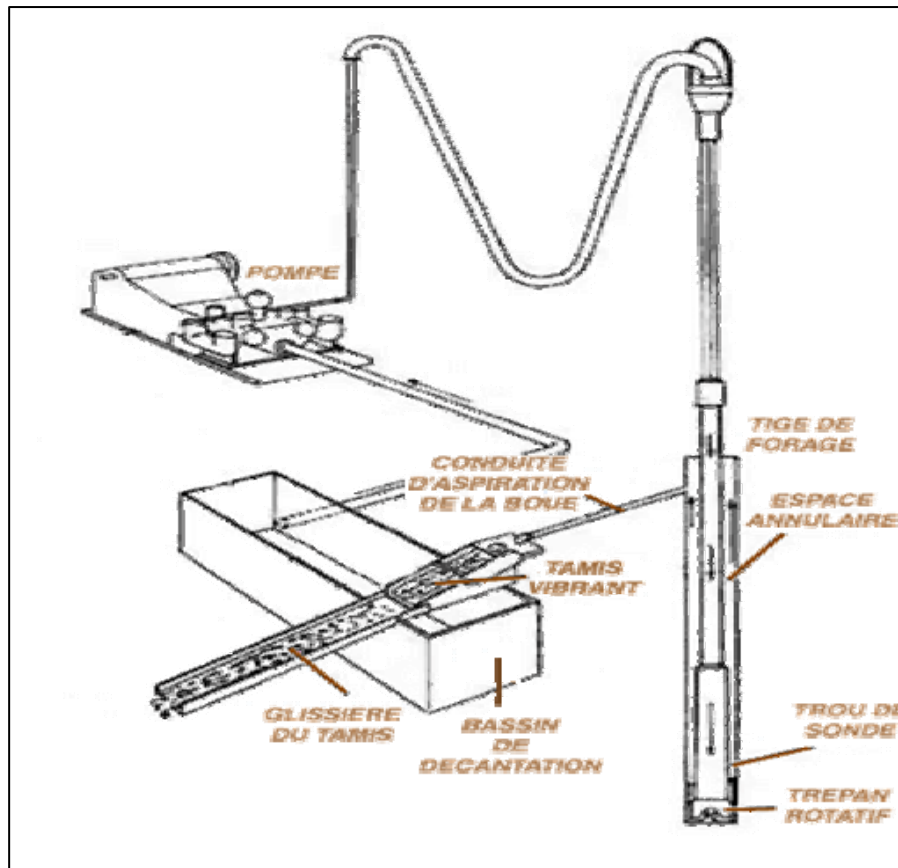


Figure 15.1 : Cycle de circulation d'une boue de forage.

On peut, malgré la particularité de chaque formulation, classer les fluides de forage suivant la phase continue qui les compose. On retrouve ainsi :

- Les fluides de forage à base d'eau (principalement des suspensions).
- Les fluides de forage à base d'huile (principalement des émulsions).
- Les mousses, dont la phase dispersée est un gaz.

### 1.5.2 Fonctions

Ce fluide ou boue de forage a plusieurs fonctions dans le cadre d'un forage de puits pétrolier, chaque fonction est importante et répond à un besoin précis [39].

- *La remontée des déblais* : La circulation du fluide de forage remontant dans l'annulaire doit entraîner les déblais du front de taille jusqu'à la surface. Trois paramètres influent sur l'efficacité du nettoyage de l'annulaire : la vitesse du fluide dans l'annulaire, la masse volumique et la viscosité de la boue.
- *Le maintien des déblais en suspension après arrêt de la circulation* : Pour permettre l'ajout de tige de forage, la circulation doit être stoppée, les déblais ne sont alors soumis à

aucun courant ascensionnel et peuvent donc sédimenter. C'est le caractère thixotrope de la boue qui retient alors les déblais.

- *Le refroidissement de l'outil et la diminution des frottements de la garniture de forage :* Cette fonction est notamment largement améliorée par l'utilisation de boue à phase continue huile.
- *Le maintien des parois du trou foré :* La pression hydrostatique est contrôlée par la masse volumique de la boue. Cette pression doit être assez élevée pour maintenir les parois du puits mais pas trop grande pour éviter la fissuration de la roche. Le calcul de la masse volumique nécessaire est donc primordial.
- *Le contrôle des fluides des formations traversées :* Le fluide de forage doit empêcher la venue des fluides présents dans certaines formations et également les pertes par fissuration de la roche forée. La pression hydrostatique doit donc être contrôlée.
- *La transmission de la puissance au moteur de fond :* Dans certains cas l'outil de forage est entraîné en rotation par le fluide de forage.
- *La remontée des informations géologiques :* Les déblais remontés par la boue sont la principale source d'information du géologue, ainsi que l'évolution physico-chimique du fluide de forage (pH, température, taux de chlorure, etc).

Pour donner au fluide de forage toutes les fonctions nécessaires au bon déroulement du forage, la formulation doit être réalisée avec une attention particulière. L'ajout de certains constituants va directement influencer telle ou telle fonction. Pour exemple, le tableau 4 donne les fonctions principales réalisées par les différents constituants d'une boue de forage à l'huile, chaque constituant ayant également des fonctions secondaires.

<b>Produit</b>	<b>Rôle</b>
Huile désaromatisée	Constitue la phase continue de l'émulsion. Elle doit : - Lubrifier l'outil de forage. - Réduire les frottements.
Réducteur de filtrat	Limiter l'endommagement en formant un " cake " efficace.
Emulsifiant	Stabiliser l'émulsion
Agent mouillant	Diminuer les tensions interfaciales et stabiliser l'émulsion et les solides.
Chaux	Réserve d'alcalins en cas de pollution (Expérimentalement, stabilise l'émulsion).
Argile organophile	Donner les propriétés rhéologiques souhaitées (Thixotropie).
Viscosifiant	Augmenter la viscosité à bas gradient de vitesse.
Saumure	Former l'émulsion, obtenir les propriétés rhéologiques.
Alourdissant (Barite ou Carbonate de Calcium)	Contrôler la densité de la boue.

Tableau 4 : Principaux produits entrant dans la formulation d'une boue de forage à l'huile et leur rôle respectif.

### 1.5.3 Rhéologie des fluides de forage

Les fluides de forage qu'ils soient émulsion, suspension ou mousse doivent pour être injectés lors du forage être des fluides à seuil rhéofluidifiants avec un comportement thixotrope. Comme nous le disions plus haut, à chaque forage sa boue et sa formulation particulière. Il est donc difficile de généraliser le comportement de ces fluides. Il est connu que le comportement rhéologique des boues de forage à l'huile se rapproche fortement du comportement d'un matériau ayant des aspects thixotropes en plus de ceux des fluides rhéofluidifiants à seuil [15, 25, 44, 52]. En effet, l'ajout de particules d'argile crée une structure interne qui est susceptible d'être modifiée en fonction des conditions de l'écoulement. Récemment Herzhaft et al. ont montré que la rhéologie des boues de forage et particulièrement d'une boue de forage à base d'émulsion inverse était relativement mal connue aux faibles cisaillements. Ils ont démontré l'existence d'une rupture de pente sur la courbe d'écoulement lors de paliers de contraintes décroissants [45]. Cette rupture de pente (Figure 15-2) fait apparaître un gradient de vitesse critique en dessous duquel le fluide semble avoir un comportement viscoplastique alors qu'au dessus de celui-ci, le comportement est de type rhéofluidifiant à seuil. Différentes études [51, 9, 26] de ce type de phénomène ont été réalisées pour des systèmes colloïdaux divers. Elles ont démontré l'origine structurelle du gradient de vitesse critique et donc sa forte dépendance temporelle lorsque le matériau se structure lentement. Plus précisément, il semblerait que le

gradient de vitesse critique soit associé au phénomène de bifurcation de viscosité observé sur différents matériaux [23, 24, 28, 51]..

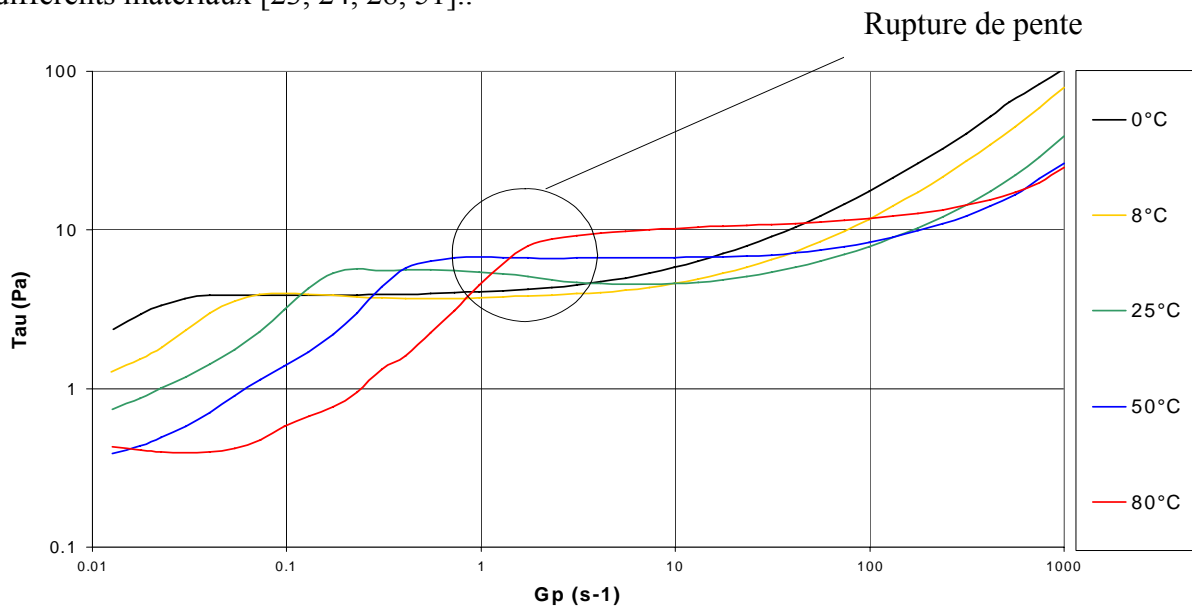


Figure 15-2 : Paliers de contraintes décroissants sur une boue de forage à l'huile, rupture de pente et thermodépendance.

#### 1.5.4 Problématique

D'un point de vue général, la rhéologie à bas gradient de vitesse touche la plupart des secteurs industriels où des dynamiques d'arrêt et de démarrage sont présentes. On peut citer la dynamique d'arrêt des avalanches de grains secs ou humides, celle de l'écoulement de peintures sur un mur ou encore l'écoulement des bétons auto-plaçants. Ici nous détaillons deux problèmes apparaissant aux bas gradients de vitesse ou après un temps de repos pour les boues de forage.

Comme nous avons pu le voir précédemment, l'industrie pétrolière utilise des agents alourdissant solides dans les boues de forage pour contrôler la densité de celles-ci. Ces agents alourdissant sont composés de minéraux de haute densité (supérieure à 3) et sont soumis au phénomène de sédimentation. L'agent alourdissant le plus utilisé est la barite (densité 4.2) d'où le nom de " Barite sag " (BS) pour le phénomène de sédimentation brusque de ces particules [1, 12, 13, 32, 97]. Dans les forages horizontaux, la distance de sédimentation i.e. la distance sur laquelle les particules peuvent sédimenter, est représentée par le diamètre du puits, c'est à dire environ 0,2 m. Cette faible distance induit la création rapide d'un lit de sédiments. Ce dernier cause de réels problèmes lors du redémarrage du forage après les phases de maintenance nécessaires qui peuvent durer quelques heures. Pour remettre en circulation un puits lorsqu'un lit sédimentaire s'est formé, l'opérateur doit influencer sur le débit des pompes à boue et sur la vitesse de rotation de la tige de forage, le puits est donc soumis à des pressions supérieures. Ces pressions élevées peuvent endommager le puits par colmatage des parois ou encore si la pression du fluide devient trop élevée, par fissuration de la roche.

On peut différencier deux types de sédimentation, la sédimentation statique (SBS) et la sédimentation dynamique ou en écoulement (DBS).

### **Sédimentation statique**

La SBS, qui est présente dans toutes sortes de forages, est régie par la loi de Stokes mais compliquée par les effets des fluides non newtoniens. Ce phénomène très courant reste contrôlé rhéologiquement par la formation du gel qui doit compenser la force de Stokes. Nous pouvons estimer la vitesse de sédimentation ou vitesse de Stokes d'une particule de barite de diamètre 20  $\mu\text{m}$  dans un fluide de densité 1,5 et de viscosité 40 mPa.s par la formule suivante :

$$v_{sedi} = \frac{2r_p^2(\rho_p - \rho_{fluide})g}{9\eta} \quad 1.48$$

La barite sédimente alors à une vitesse de 53mm/h.

Il est cependant important de considérer ici que le fluide de forage est thixotrope et donc que sa viscosité va évoluer avec le temps. On a donc une vitesse de sédimentation qui est fonction de la viscosité qui elle-même est fonction du temps de repos considéré..

### **Sédimentation dynamique**

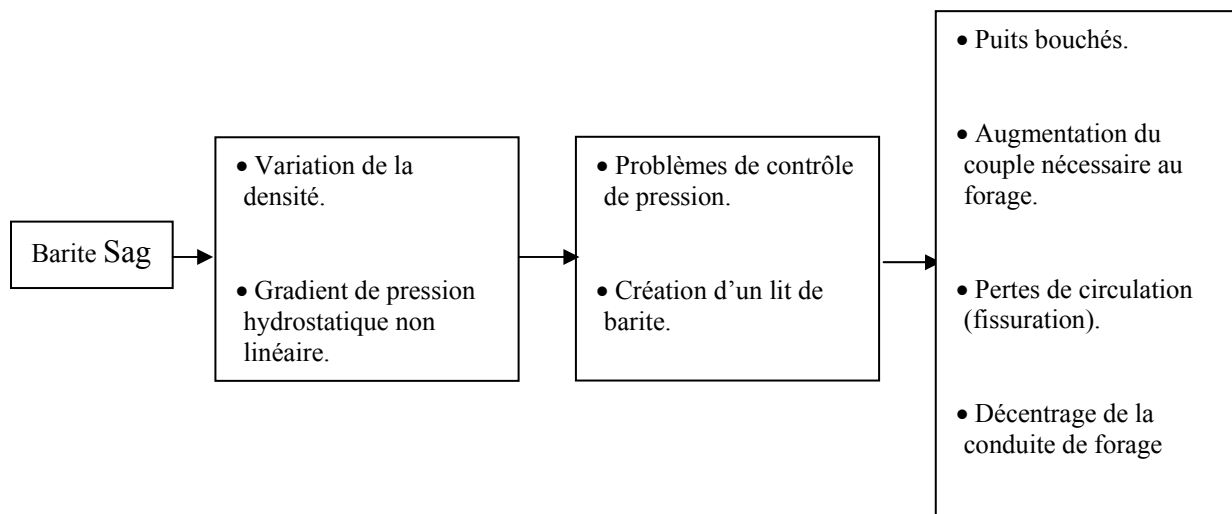
La DBS apparaît lors de forages particuliers.

- En forages fortement déviés.

Le forage dévié permet de réduire le nombre des installations de surface, notamment pour les gisements situés offshore. En effet, il est possible aujourd'hui de forer plusieurs drains à différentes profondeurs, dans plusieurs directions, selon des trajets déviés, longs, voire tortueux et ce à partir d'un même site de forage en surface.

- En forage " offshore " profond.

Le forage en offshore profond est un type de forage actuellement en voie de développement. Depuis 1990, des réserves de pétrole assez importantes ont effectivement été découvertes à de grandes profondeurs. De plus, de nombreux experts prédisent que dans le futur, un grand nombre de découvertes de réserves de pétrole se situeront sous la mer à des profondeurs plus ou moins importantes. Actuellement, les forages de ce type sont effectués à des profondeurs supérieures à 2000 m. Il faut cependant savoir que le coût journalier d'un forage en offshore profond est très élevé et des paramètres écologiques rentrent plus que jamais en compte. Le fluide de forage doit donc être choisi avec soin. Nous pouvons résumer les problèmes liés à la sédimentation des agents alourdisant dans ce schéma logique :



Les moyens de mesure de la BS sont encore peu évolués, le problème étant d'utiliser sur chantier des appareils de mesure rhéologique de haute précision. L'appareil de chantier normalisé est le FANN 35, un viscosimètre à 6 vitesses ayant une résolution minimale à 3 tr/min soit un taux de cisaillement de  $5.1 \text{ s}^{-1}$ . Lors de la DBS, les taux de cisaillement sont alors compris entre 5 et  $1 \text{ s}^{-1}$  dans le cas des faibles cisaillements et entre 1 et  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans le cas des cisaillements très faibles [97]. Le FANN 35 est donc inadapté pour détecter la BS [44, 32]. La rhéologie à faible et à très faible gradient de vitesse est un domaine d'étude limité par la résolution des appareils de mesure et également par la connaissance des interactions entre les différents constituants de la boue de forage.

Le second problème que l'on peut évoquer ici est celui du redémarrage du fluide de forage après un temps de repos. En effet, dûe aux propriétés thixotropes des fluides utilisés, une fois que la circulation de la boue a été arrêtée dans le puits, celle-ci se restructure et voit donc sa viscosité augmenter avec le temps. Lorsque l'on veut redémarrer la circulation du fluide dans le puits, ses caractéristiques et notamment sa viscosité sont mal connues et il est souvent nécessaire d'appliquer une surpression pour démarrer l'écoulement. Aujourd'hui ce phénomène est anticipé en réalisant des mesures dites de « gel » à deux temps de repos différents ce qui permet d'évaluer sommairement l'élévation du seuil d'écoulement après un temps de repos. Ceci conduit fréquemment à un surdimensionnement des pompes à boues du à une évaluation imprécise de la surpression nécessaire et donc à un surcoût. Il est important de souligner qu'une pression trop grande dans le puits peut engendrer des fissurations et ainsi conduire dans les cas extrêmes à l'abandon du puits. Une meilleure connaissance et évaluation des propriétés thixotropes des fluides de forage pourrait permettre d'anticiper de façon plus adéquate l'élévation du seuil d'écoulement.

Ces deux problèmes sont donc liés aux propriétés thixotropes des fluides de forage. Le premier pour des faibles gradients de vitesses va donc intervenir dans le régime liquide et lors

de la transition liquide/solide, l'arrêt du matériau. Le second est dépendant des propriétés thixotropes qui sont développées lorsque le fluide est à l'arrêt, donc dans le domaine solide.



## 1.6 Bilan

La rhéologie des émulsions concentrées est un domaine où les études ne manquent pas du fait de l'intérêt que portent les industriels à ce type de matériau. Nous avons vu que ces matériaux montraient des comportements complexes malgré la simplicité de leur composition. La rhéologie locale a apporté un complément d'information sur le comportement de ces matériaux près du seuil d'écoulement.

Les argiles sont également utilisées dans tous les domaines industriels et font partie des matériaux de base des premières boues de forage. Le comportement de ces fluides est rhéofluidifiant à seuil avec des effets thixotropes. La rhéologie de ces suspensions est complexe. L'existence d'une bifurcation de viscosité autour de la contrainte seuil de ces suspensions délimite la frontière entre le comportement rhéofluidifiant et le comportement viscoplastique. Depuis quelques années, l'utilisation de la rhéométrie par IRM, encore une fois pour effectuer des mesures locales, a montré que l'interface entre ces deux domaines peut être non seulement retrouvée sur des profils de vitesse dans l'entrefer d'une géométrie Couette cylindrique, mais également que cette transition est abrupte et définit alors un gradient de vitesse critique comme nous avons pu le voir avec la boue de forage.

Ces dernières étant des matériaux industriels, la complexité des formulations ne permet pas d'aboutir à une description précise, voir généralisée, des interactions physico-chimiques entre tous les éléments du fluide de forage. Le comportement sous cisaillement des boues de forage est toutefois assez bien connu dans la limite des phénomènes perturbateurs et de la problématique décrite plus haut. Son comportement rhéologique est celui des fluides thixotropes rhéofluidifiants à seuil dont un autre exemple est les suspensions argileuses. Les techniques de mesure utilisées pour caractériser ces fluides sont sommaires mais efficaces, l'utilisation de viscosimètres sur chantier permet de déterminer le seuil d'écoulement d'après une loi d'Herschel-Bulkley, et de mesurer l'importance des effets thixotropes à partir de mesures après deux différents temps de repos, la structuration du matériau étant fonction du repos observé. Depuis l'apparition de nouveaux types de forage comme le forage en offshore très profond et le forage fortement dévié, de nouveaux problèmes apparaissent. Malgré le bon fonctionnement de ces techniques, les problèmes comme la DBS ne peuvent être résolus simplement, les outils de mesures n'étant pas assez précis. C'est pourquoi il est important d'apporter dans un premier temps une bonne caractérisation rhéologique de ces boues de forage où apparaît la DBS. De plus ces nouveaux types de forages peuvent entraîner du fait de leur complexité, des temps d'arrêt de circulation (repos) importants induisant alors des problèmes liés au redémarrage du fluide structuré.

Dans ce contexte, nous allons chercher à déterminer le plus précisément possible les propriétés rhéologiques d'une boue de forage industrielle. Puis, par le biais de fluides modèles ayant les principales caractéristiques rhéologiques de la boue industrielle, nous étudierons les propriétés physico-chimiques à l'origine des comportements rhéologiques.

Pour répondre à notre problématique nous étudierons dans la suite successivement le régime solide de nos matériaux industriels et modèles i.e. lorsque le fluide est au repos. Puis pour comprendre la rhéologie aux bas gradients qui est le siège de phénomènes complexes, nous nous intéresserons à la transition liquide / solide. Nous déterminerons et analyserons ensuite les propriétés de ces fluides en écoulement et notamment l'évolution de ces propriétés rhéologiques en fonction de la formulation des matériaux modèles.



## Chapitre 2

### Matériels et protocoles de mesure

#### 2.1 Formulation des matériaux

##### 2.1.1 La boue de forage

Dans le cadre d'un forage pétrolier, plusieurs éléments sont à prendre en compte lors du choix de la boue de forage et donc de sa formulation. Il n'existe pas une seule formulation type, mais de nombreuses formulations différentes. En effet, ces dernières vont souvent être fonction du type de formations traversées lors du forage, mais également de la profondeur de celui-ci, du type de forage (onshore ou offshore), du coût, des contraintes environnementales,...etc. La formulation de ces fluides est donc un exercice compliqué. Nous avons vu que le contrôle des propriétés du fluide de forage est primordial, ces paramètres étant directement dépendants des différents constituants du fluide. Ces divers éléments peuvent être de différentes natures selon que la boue est à phase continue eau ou huile. La physico-chimie dans un milieu organique (boue à l'huile) va être d'autant plus complexe que les éléments solides agissant aux interfaces eau/huile (principalement l'argile) doivent être modifiés pour obtenir la fonction recherchée.

On retrouve cependant des similitudes comme la présence de minéraux pour modifier la densité de la boue, des argiles pour les propriétés thixotropiques, des polymères pour adapter les propriétés rhéologiques, ou encore, d'autres particules solides pour stabiliser les différents constituants entre eux.

#### **Systeme réel choisi**

La composition de la boue de forage que nous allons étudier est décrite dans le tableau 3. Une grande partie des produits provient d'une formulation classique de boue de forage à l'huile utilisée en forage offshore profond. Dans le tableau 3, sont également indiqués les temps de mélange normalisés et l'ordre d'introduction de chaque produit, ainsi que le pourcentage de la masse totale de boue formulée de chaque produit.

Cette boue est préparée en ajoutant successivement les produits (voir tableau 3) sous forte agitation (6000 tr/min) réalisée par un agitateur Silverson® L4RT. Après cette phase de formulation, la boue est vieillie dans une étuve à rouleaux sous une pression de  $10^4$  hPa et une température de 80°C. Ce vieillissement est réalisé pour simuler les conditions de circulation dans un puits de forage et pour stabiliser chimiquement l'émulsion.

Cette boue de forage est donc composée d'une émulsion inverse stabilisée par des surfactants. A ce système basique on ajoute des solides de différentes tailles. La granulométrie de la boue formulée va donc de quelques nanomètres pour l'argile à quelques micromètres pour les

agents alourdissant. L'émulsion formée est quant à elle monodisperse avec une taille de goutte proche du micromètre. Elle est de plus très stable dans le temps, son comportement et sa structure n'évoluant pas de manière significative avant plusieurs mois. Elle ne présente également pas de sédimentation conséquente sur cette période comme le chapitre 1.3.4 ii. le démontre.

Produits	Temps de mélange (min)	Ordre	Quantité (% de la masse totale)
<i>HDF 2000</i> (huile déaromatisée)*	5	1	40.2
<i>Versatrol<sup>TM</sup></i> (réducteur de filtrat)**	5	2	0.53
<i>Versamul<sup>TM</sup></i> (émulsifiant)**	5	3	1.64
<i>Versawet<sup>TM</sup></i> (agent mouillant)**	5	4	0.26
Chaux	5	5	1.79
<i>VG 69<sup>TM</sup></i> (argile organophile)**	5	6	1.35
<i>Versa HRP<sup>TM</sup></i> (viscosifiant)**	5	7	0.37
Saumure (300 g/L de CaCl <sub>2</sub> )	10	8	28.81
CaCO <sub>3</sub> (agent alourdissant)	20	9	23.25

Tableau 3 : Composition de la boue de forage étudiée. (\* Total Solvent, \*\* MI/SWACO).

## 2.1.2 Systèmes modèles

### i. Choix des matériaux

#### L'émulsion

Dans un premier temps nous avons cherché à obtenir une émulsion inverse modèle sur la base de celle utilisée dans la boue de forage industrielle, sachant que les produits utilisés dans ces formulations sont protégés. Comme l'indique le tableau 2, la balance lipophile hydrophile des tensioactifs formant des émulsions inverses doit être entre 3 et 6. Le choix du tensioactif s'est alors dirigé vers du Sorbitan monooléate dont la HLB est de 4.3. Ce produit est très couramment utilisé dans la fabrication d'émulsion inverse et ne pose donc pas de problèmes d'approvisionnement parmi les différents acteurs du marché. La formule chimique de ce tensioactif est C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>, son poids moléculaire est de 428.60 mol/L et sa viscosité à 20°C est de 1200-2000 mPa.s.

Les premiers tests de formulation étant très concluants tant au niveau de la stabilité de l'émulsion que de la taille des gouttelettes formées sous agitation, nous sélectionnons ce produit pour la formulation de l'émulsion de base de notre matériau. La stabilité de l'émulsion est tout à fait satisfaisante pour des concentrations en surfactant d'environ 2% en volume de phase continue. Pour le reste de l'émulsion, nous gardons la saumure à 300g/L de CaCl<sub>2</sub> et l'huile désaromatisée HDF 2000 de chez TOTAL Solvent.

## **L'argile**

Le cas de l'argile est plus compliqué. En effet, puisque l'argile est modifiée, on ne peut pas trouver de composant pur. Le traitement organophile décrit au chapitre 1.4.2, passe par l'ajout de chaînes alkyles dans l'espace interfoliaire et n'est absolument pas décrit par les industriels réalisant cette modification. La difficulté de trouver des informations conséquentes sur la physico-chimie de ces argiles, nous a amené à tester des échantillons et donc à faire un choix empirique. L'argile retenue dans ce cas est la Bentone 38 de la société Elementis Specialties. C'est une organo-montmorillonite sous forme de poudre, caractérisée par une densité de 1.7, par une épaisseur variant entre 0,002 et 0,004  $\mu\text{m}$  et une longueur variant entre 0,05 et 1  $\mu\text{m}$ . Cette argile est préconisée dans des mélanges avec des composés aromatiques et aliphatiques (déaromatisés). Elle est également utilisée un peu partout dans l'industrie, on la retrouve ainsi dans des produits cosmétiques ou dans des peintures.

### ii. Formulation

## **Les concentrations étudiées**

Dans le but d'étudier les interactions entre les différents éléments de notre système modèle, nous avons étudié une large gamme de concentration en émulsion. Dans une première phase exploratoire, nous avons testé de nombreuses émulsions avant de fixer les paramètres de formulation de nos systèmes modèles. Cette phase exploratoire est présentée au début du chapitre 4. Au final nous avons opté pour une formulation faisant apparaître les principales caractéristiques rhéologiques de la boue de forage industrielle, et pour cela nous avons fixé la concentration en surfactant à 2% du volume d'huile et la concentration en argile à 3%. La gamme de concentration en phase dispersée va de 20 à 70% par rapport au volume total formulé. Comme indiqué dans le chapitre 1, nous allons donc étudier des émulsions peu concentrées dans la gamme de 20 à 50% de phase dispersée, puis des émulsions concentrées de 60% à 70% faisant apparaître un seuil de contrainte [63, 64, 66].

A partir d'une étude préliminaire sur l'influence de la concentration d'argile dans nos émulsions modèles, nous avons pu voir que le comportement rhéologique était modifié de manière identique lorsque nous faisons varier la concentration en phase dispersée dans la limite de faisabilité de la formulation (concentration en argile inférieure à 5% en volume de phase continue). En effet, inclure un grand nombre de plaquettes d'argiles entraîne des difficultés au niveau de la formulation du fluide et diminue la gamme de concentration en gouttelettes pouvant être atteinte. De plus l'argile seule dans la phase continue ne modifie le comportement rhéologique que pour de très fortes concentrations (supérieure à 40% en volume), ceci nous indique que les plaquettes d'argile interagissent avec les gouttes (voir chapitre 6). C'est pour ces deux raisons que nous choisissons de fixer la concentration en argile à 3%, ce qui nous permet d'avoir une réserve d'argile conséquente pouvant interagir avec les gouttelettes et de pouvoir étudier la plus large gamme de concentrations en gouttelettes. Fixer cette concentration en argile à 3% du volume d'huile induit qu'en

augmentant le nombre de gouttes dans notre système émulsionnaire le nombre de plaquettes pouvant interagir va diminuer.

## **Protocole de préparation**

Le protocole de préparation de ces systèmes modèles est basé sur celui de la boue de forage industrielle. En effet, sous cisaillement (6000 tr/ min au Silverson® L4RT), nous ajoutons dans un premier temps les 2% en volume de phase continue dans cette dernière, puis après 5 min., nous ajoutons les 3% d'argile organophile, et après encore 5 min., nous ajoutons progressivement la quantité de phase dispersée voulue. Nous laissons alors homogénéiser le tout sous cisaillement pendant 10 min.. Contrairement au cas de la boue de forage, ici il n'est pas nécessaire de vieillir artificiellement les matériaux modèles puisque de part la simplicité de la formulation et des éléments qui la composent, ce matériau est stable chimiquement à la fin de la préparation.

### 2.2 Rhéométrie conventionnelle

#### 2.2.1 Fann 35

Le viscosimètre FANN 35 est un appareil de chantier à cylindres coaxiaux utilisé pour mesurer les propriétés rhéologiques des boues. Il comporte six vitesses de rotations fixes (600, 300, 200, 100, 6, 3 tr/min) et une position en vitesse variable. Même si cet appareil n'a pas une bonne précision, il est apprécié pour sa robustesse. Les normes de l'" American Petroleum Institute " (A.P.I.) le considèrent comme l'appareil de référence pour les tests rhéologiques. Le protocole A.P.I. est le suivant : L'opérateur doit réaliser les mesures de contraintes aux six vitesses de rotation, il en extrait un rhéogramme. A partir de ce rhéogramme et en appliquant un modèle de Bingham (fluide à seuil), il calcule la viscosité plastique (pente du modèle de Bingham), la contrainte seuil (ordonnée à l'origine) et la viscosité apparente (viscosité à 600 tr/min divisée par 2). L'opérateur doit également effectuer des mesures de " gel " (déviation maximale de la contrainte à 3 tr/min) pour des temps de repos de 10s et 10 min :  $gel_0$  et  $gel_{10}$ . A partir de celles-ci il peut alors estimer la thixotropie du fluide de forage par l'évolution temporelle du gel ainsi mesuré.

Ce viscosimètre se caractérise également par un faible encombrement. Pour nos expériences et notamment pour la rhéologie à bas gradient, le FANN 35 est limité et ne permet pas de réaliser des mesures satisfaisantes puisque le cisaillement minimal pouvant être imposé est de  $5.1 \text{ s}^{-1}$ .

#### 2.2.1 Haake RS 150

##### i. Description

Le rhéomètre HAAKE RS 150 est un rhéomètre à contrainte imposée. Il utilise un palier à air pour éliminer tout frottement et améliorer la résolution. Cette dernière dépend du rotor utilisé,

par exemple pour le rotor rainuré Z38 TI, le minimum de contrainte applicable est de  $10^{-3}$  Pa ou un gradient de vitesse de  $10^{-7}$   $s^{-1}$ , si on impose la contrainte ou le gradient de vitesse. Ce rhéomètre est prévu pour recevoir tout type de géométries, allant du plan-plan au Couette à double entrefer. De plus, un bain thermostaté et une unité de contrôle de température à effet Peltier permettent de maintenir le matériau étudié à la température voulue. Pour nos expériences, le HAAKE RS 150 dispose de plusieurs géométries à cylindres coaxiaux. Pour éviter les problèmes de glissement aux parois, nous avons recours à deux autres géométries. La première utilisée est une géométrie couette rainurée (Figure 22.1a). Cette géométrie se compose d'un rotor rainuré de diamètre 38mm et d'un stator rainuré de 43 mm. Le rotor est évidé pour rendre négligeable tout frottement avec le fond (l'effort induit spécifiquement par le fond correspond au cisaillement d'une couche d'air).

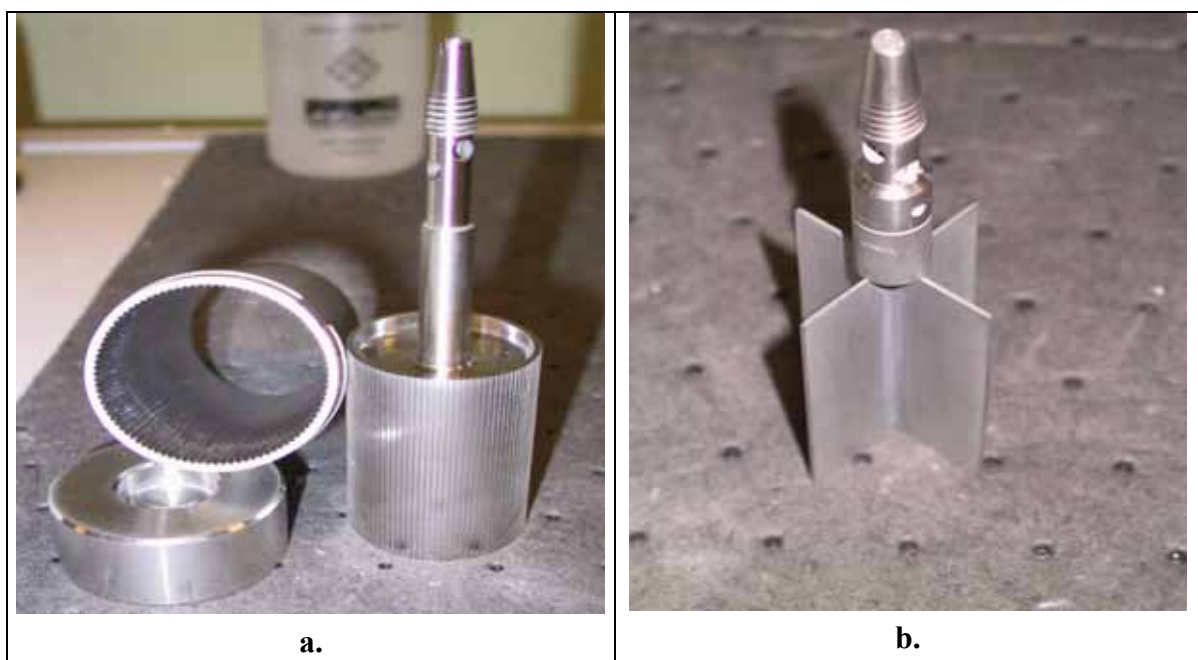


Figure 22.1 : Photos des différentes géométries. a. Rainurées, b. à pales.

Nous avons également utilisé la géométrie à pales (Figure 22.1b) qui a un diamètre de 40mm [5, 7].

## ii. Protocoles

### **Courbe d'écoulement**

Nous avons mesuré les courbes d'écoulement à l'aide de la géométrie Couette rainurée (rayon du cylindre intérieur  $R_i=19$  mm, rayon du cylindre extérieur  $R_e=21.5$  mm, hauteur du cylindre intérieur  $h=55$  mm, rugosité de  $200 \mu\text{m}$ ) qui nous servira pour toutes nos mesures en rhéométrie conventionnelle. Le protocole pour cette mesure de rhéogramme est le suivant : Tout d'abord la boue est fortement agitée pendant 15 min à 6000 tr/min en utilisant l'agitateur Silverson® L4RT. Puis un échantillon est introduit dans la cuve du rhéomètre, cisailé à  $1000 s^{-1}$  pendant 1 min. et laissé au repos pendant 10 s. Après quoi nous imposons une rampe



logarithmique croissante puis décroissante de contraintes en fixant le temps de stabilisation de chaque palier à 45 s. La température de l'échantillon est conservée pour toutes nos expériences en rhéométrie conventionnelle à 25°C par le biais d'un bain thermostaté Haake.

## **Fluages**

Le protocole utilisé pour réaliser chaque mesure débute par une agitation au Silverson® L4RT à 6000 tr/min pendant 15 min. puis un cisaillement à  $1000 \text{ s}^{-1}$  suivi d'un temps de repos de 10s. Nous appliquons ensuite une contrainte pendant 1 heure et nous mesurons la viscosité apparente du matériau. Les contraintes appliquées sont dans une large gamme dans le but de réaliser des mesures en dessous et au dessus de la valeur de la contrainte seuil apparente du matériau.

### 2.2.2 Bohlin CVOR-200

#### i. Description

Le rhéomètre Bohlin CVOR 200 est à contrainte imposée. Il dispose d'une très grande précision et travaille sur de plus petits volumes d'échantillons que le Haake RS 150. Tout comme le Haake, plusieurs géométries sont disponibles. Nous avons principalement utilisé pour le rotor une géométrie à pales de diamètre 25 mm et de 5.5 cm de haut et une cuve (stator) de 36 mm rendue rugueuse par collage de papier de verre étanche.

De plus ce rhéomètre est adapté pour recevoir les grandes géométries utilisées lors de mesures par vélocimétrie IRM (détails au chapitre suivant) et donc de reproduire exactement les mêmes expériences qu'à l'IRM.

#### ii. Protocoles

## **Fluages**

Pour réaliser nos fluages systématiques sur les matériaux modèles nous utilisons la géométrie à pales et la cuve rugueuse décrites plus haut. Après un fort cisaillement durant 60s, nous appliquons une contrainte et nous mesurons la déformation du matériau sur des temps allant de 300s à 3600s.

## **Mesure d'élasticité**

Comme décrit dans le chapitre 1, les mesures d'élasticité d'un matériau à l'aide d'un rhéomètre sont des mesures oscillatoires. Nous cherchons à mesurer la composante élastique de l'équation, c'est-à-dire le module élastique  $G'$ . Pour que ces mesures soient les plus précises possibles, la déformation et la fréquence appliquée doivent être faibles pour se placer dans le régime solide et donc pour que la composante visqueuse ( $G''$ ) soit négligeable. Pour cela nous réalisons nos mesures d'élasticité à une déformation de 1% et à une contrainte de

1Hz. Préalablement, nous imposons un précisaillement important à contrainte imposée dans le but de déstructurer complètement notre matériau. Puis nous appliquons les déformations et fréquences choisies pendant 3600s et nous suivons l'évolution du module élastique au cours du temps.

## Mesure du couple avec les géométries IRM

Le rhéomètre décrit plus haut peut être équipé des cuves et rotors de grandes tailles pour reproduire les expériences réalisées en rhéométrie IRM dans le but de mesurer avec le plus de précision possible le couple pour les vitesses appliquées à l'IRM. Ainsi nous appliquons les mêmes vitesses que pour ces dernières et nous mesurons le couple. Avant chaque mesure, le matériau est déstructuré et homogénéisé dans les mêmes conditions que pour nos expériences de velocimétrie IRM (Silverson L4RT à 6000tr/min pendant 10 min). La mise en place de la cuve IRM pour les mesures de couple prend un temps équivalent à la mise en place de l'échantillon dans le rhéomètre IRM.

### 2.3 Rhéométrie par IRM

#### 2.3.1 Principe de la RMN

L'Imagerie par Résonance Magnétique permet de mesurer différentes propriétés internes du matériau étudié. On peut par exemple repérer des lésions à l'intérieur du corps humain, voir la ségrégation de particules chutant dans un fluide, ou encore, pour ce qui nous intéresse et lorsque l'imageur est couplé avec un rhéomètre, observer le champ de vitesse créé par la rotation du rotor à l'intérieur du matériau à étudier [91]. Nous allons expliquer sommairement le principe de la RMN du proton. Le noyau d'hydrogène est doté d'un moment cinétique ou "spin"  $\vec{S}$  auquel est associé un moment magnétique  $\vec{m}$ . Pour une assemblée de N moments magnétiques occupant un volume V, on définit la densité d'aimantation macroscopique  $\vec{M}$  comme la moyenne volumique des moments magnétiques :

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{m}_i \quad 2.31$$

En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques sont orientés aléatoirement du fait de l'agitation thermique, de sorte que l'aimantation macroscopique est nulle. La présence d'un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  colinéaire à l'axe z, entraîne la polarisation du système de spins, et l'alignement d'une proportion de moments magnétiques avec le champ appliqué. Dans cette situation, l'aimantation n'a pas de composante transverse, seule une composante longitudinale  $M_z$  apparaît. Une fois les spins polarisés, si on parvient à écarter le vecteur aimantation  $\vec{M}$  de sa position d'équilibre, il s'anime d'un mouvement de

précession autour de  $\vec{B}_0$ . L'évolution temporelle des moments magnétiques élémentaires, caractérisée macroscopiquement par l'aimantation  $\vec{M}$ , est alors régie par l'équation de Bloch :

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \gamma \vec{M}(t) \wedge \vec{B}_0 \quad 2.32$$

La mise hors d'équilibre de  $\vec{M}$  peut être produite expérimentalement grâce au phénomène de résonance magnétique. Celui-ci apparaît lorsqu'on superpose au champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  un champ électromagnétique tournant  $\vec{B}_1$ , appliqué dans le plan xOy pendant une durée  $\tau_p$ . La perturbation induite est d'autant plus efficace que la fréquence de rotation du champ magnétique tournant  $\omega_r$  est proche de la fréquence de Larmor  $\omega_0$  (condition de résonance  $\omega_r = \omega_0$ ). Un double mouvement de précession est alors induit, et une composante transversale du moment magnétique va faire apparaître un signal radiofréquence. Ce dernier va être recueilli par une antenne et observé au cours du temps.

Les grandeurs de bases que l'on mesure sont les temps de relaxations des spins, c'est-à-dire le temps que va mettre le spin pour retrouver sa position initiale. On peut alors distinguer deux temps :

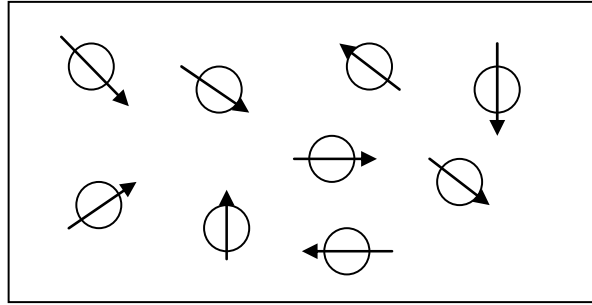
- Partant de l'état d'équilibre où les spins sont désorientés, on applique un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  suivant z (orientation des spins). Puis on relâche le champ magnétique et on mesure le temps nécessaire que vont mettre les spins pour relaxer vers une valeur équivalente à 63% de la valeur de l'aimantation dans l'état d'équilibre. Ce temps de relaxation induit par la précession libre du spin du proton est appelé T1. (Figure 23-1 [1,2 et 3])
  
- Partant de l'état d'équilibre (état désorienté), on applique aux spins un champ magnétique  $\vec{B}_0$  suivant la direction z mais également un champ magnétique  $\vec{B}_1$  ayant des composantes sur les directions x et y. On est alors dans le cas de la précession forcée avec une mise en phase des spins. Le temps de relaxation mesuré ainsi est appelé T2, il correspond au temps mis pour que l'aimantation transversale atteigne 37% de sa valeur initiale. (Figure 23-1 [1,2 et 4])

1 Orientation naturelle :

Etat d'équilibre désorienté :

$$M_x = M_y = M_z = 0$$

$$B_0 = B_1 = 0$$

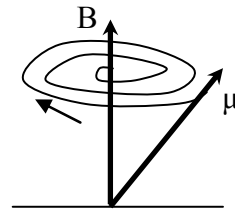
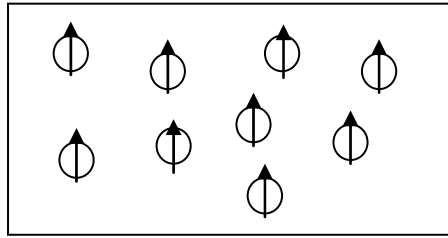


2. Orientation des spins suivant z :

Application de  $\vec{B}_0$  :

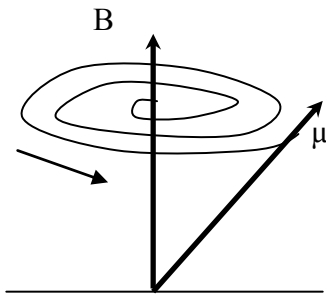
$$M_x = M_y = 0 ;$$

$$M_z = \sum \mu$$



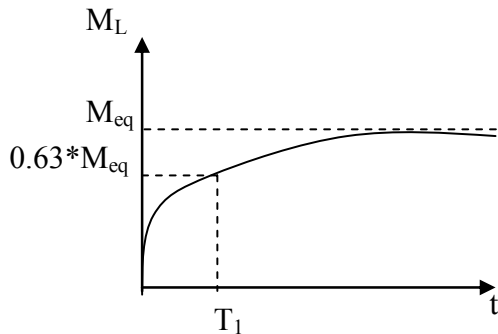
(Mouvement de précession)

3. Relaxation libre:

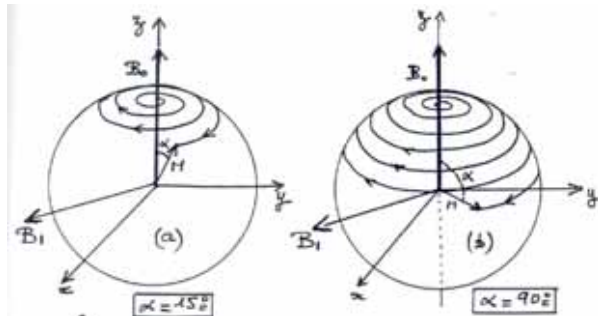


Mesure de T1.

1<sup>ère</sup> loi de Bloch :  $M_L = M_{eq} (1 - e^{-t/T_1})$



4. Relaxation forcée par  $\vec{B}_0$  sur z +  $\vec{B}_1$  sur x et y



$\vec{B}_1$  impose l'angle  $\alpha$  entre le spin et  $\vec{B}_0$   
 $\alpha$  dépend du temps d'application de  $\vec{B}_1$ .

2<sup>nde</sup> loi de Bloch :  $M_T = M_\tau e^{-t/T_2}$

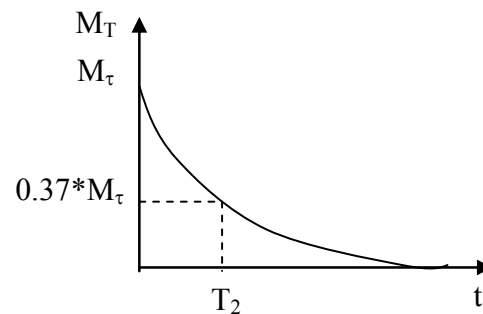


Figure 23-1 : 1. Magnétisation désorientée, 2 Orientations des spins, 3. Relaxation libre et mesure de T<sub>1</sub> et 4. Relaxation forcée et mesure de T<sub>2</sub>.

### 2.3.2 Séquence de mesure

Les mesures de vélocimétrie par IRM à l'intérieur d'une géométrie de Couette sont obtenues à partir de la méthode développée par Hanlon et al. [43] et modifiée par la suite par Raynaud et al.. La séquence RMN est représentée sur la figure 23-2. Elle est basée sur la méthode PFG (Pulsed Field Gradient) ou gradient de champs pulsés. Deux émissions successives de radiofréquence, couplées avec des gradients de champ notés (a) et (b), sélectionnent respectivement, dans les directions y et z, un barreau virtuel le long d'un diamètre de la cellule de Couette (Figure 23-4). La paire de gradients (en noirs), dans la direction y, introduit, dans le signal RMN local, un fort changement de phase proportionnel à la vitesse ortho-radiale (ou tangentielle) à l'intérieur de l'écoulement. Les champs de gradients, appliqués dans la direction x (c), permettent de récupérer des informations spatiales précises sur le signal RMN à l'intérieur du barreau au temps de mesure du signal (d).

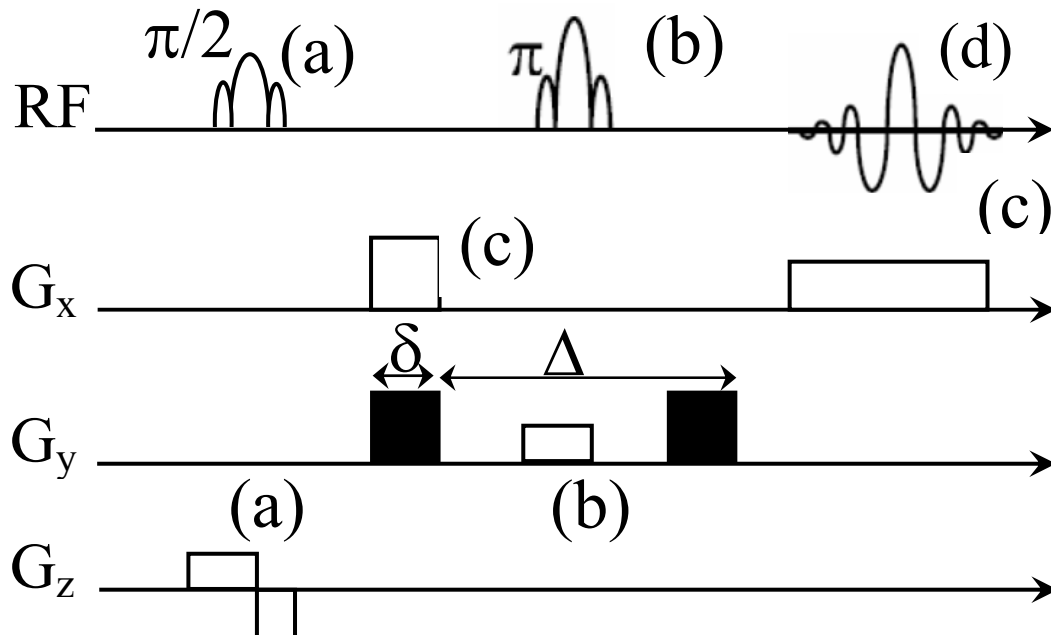


Figure 23-2 : Séquence RMN pour la mesure de vitesse.

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

Les différents réglages RMN permettent de modifier le nombre d'accumulations de signal i.e. le nombre d'images prises pour mesurer les vitesses. Plus ce dernier va être grand, plus le rapport signal sur bruit sera bon. Le profil de vitesse résultant est donc moyenné sur le nombre d'accumulations de signal. Les résolutions spatiale et temporelle dépendent des réglages RMN. Dans notre cas le gradient de champs utilisé permet une résolution spatiale de

40 $\mu\text{m}$  suivant l'axe x et une résolution temporelle de 1s pour réaliser deux images et donc obtenir un profil de vitesse.

### 2.3.3 Le rhéomètre

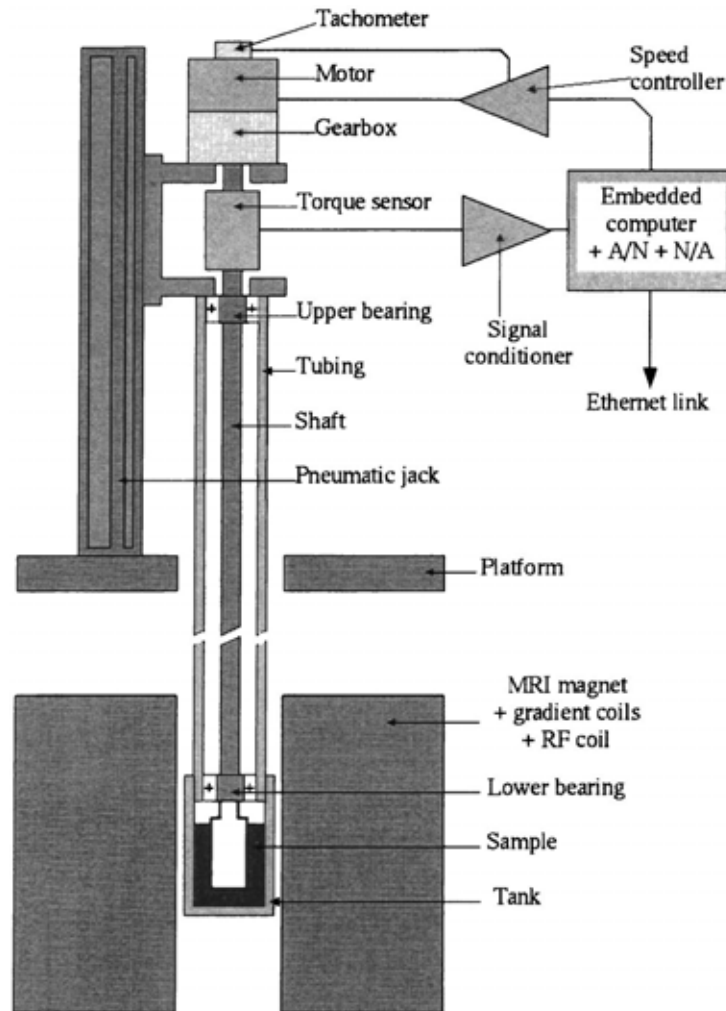


Figure 23-3 : Schéma de principe de l'imageur (partie rhéométrique).

Géométrie :

Cylindres coaxiaux verticaux en plexiglas de dimensions :

- Cylindre intérieur de rayon  $R_i = 4$  cm.
- Cylindre extérieur de rayon  $R_e = 6$  cm.
- Hauteur de la cuve  $h = 11$  cm.
- Surface recouverte de papier de verre d'une rugosité équivalente à 200 $\mu\text{m}$ .

La zone de mesure IRM est prise au centre de l'échantillon (Figure 23-4), ce qui permet de minimiser les effets perturbateurs dus au cylindre interne en rotation : effet de bord, creusement ou hétérogénéité verticale au niveau de la surface libre et du fond de la cuve. La zone de mesure correspond à un barreau de 5 cm de haut, de 1 cm de large et de 17 cm de long.

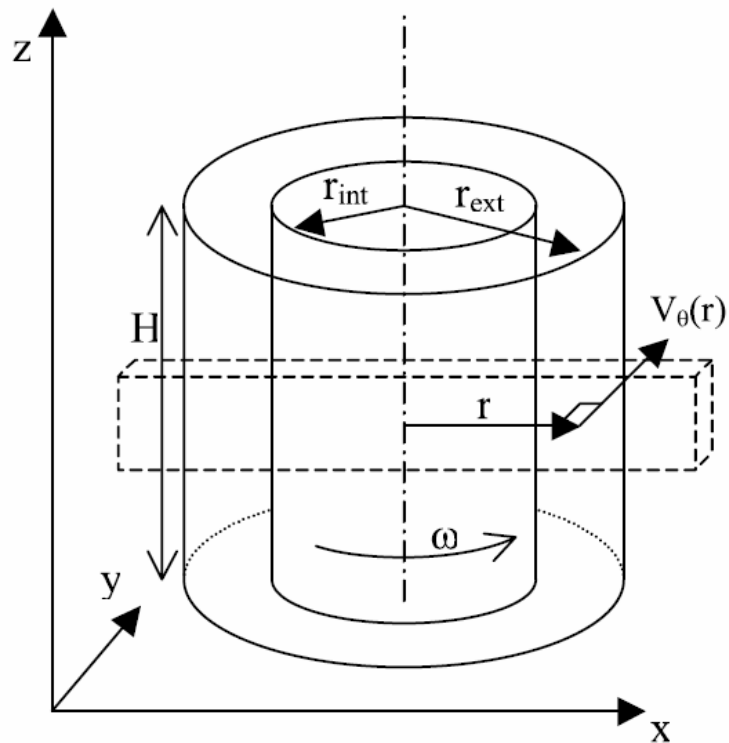


Figure 23-4: Position de la zone de mesure et repère.

#### 2.3.4 Protocole

Le matériau est tout d'abord agité fortement à l'aide du Silverson® L4RT inséré directement dans la cuve du rhéomètre à 6000 tr/min pendant 10 min seulement pour éviter ici l'évaporation. Puis la cuve est fixée au rhéomètre et montée dans la zone de mesure au niveau de l'antenne de l'imageur. Le repos cumulé après agitation est d'environ 60s. Nous appliquons alors une vitesse de rotation et nous mesurons les profils de vitesses suivant la séquence explicitée précédemment.

### 2.4 Mesure de profil de densité par RMN

#### 2.4.1 Technique de mesure de la densité locale

La difficulté de mesure de densité locale pour les émulsions se situe dans la similarité des fréquences de résonances de l'huile et de l'eau qui peuvent être représentées en pics d'intensité de signal en fonction de la fréquence de déplacement chimique des divers éléments constituant le matériau par rapport à la fréquence de résonance du proton (20MHz) (Spectre RMN) qui est la transformée de Fourier du signal temporel (Figure 24-1).

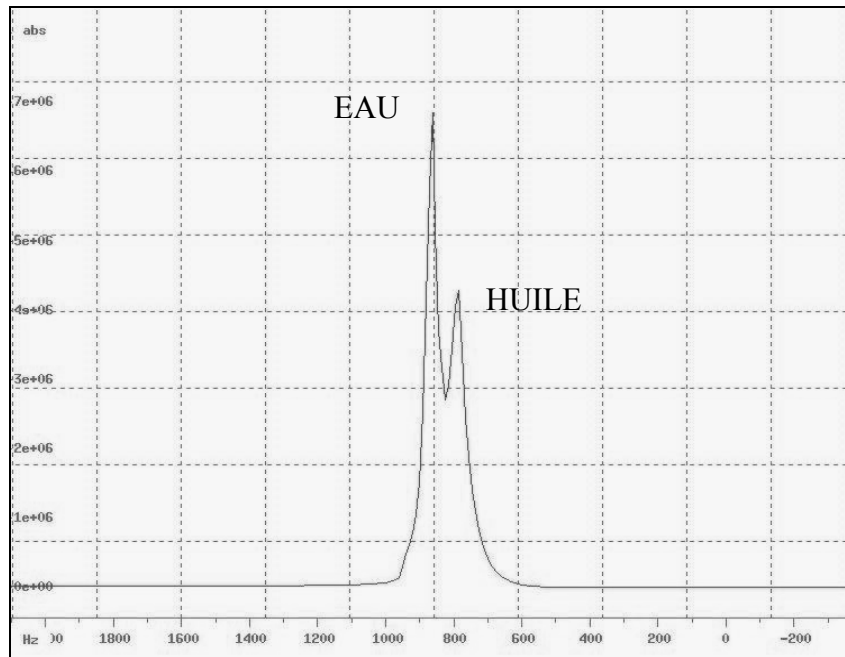


Figure 24-1 : Spectre RMN de l'huile et de l'eau.

En effet, pour pouvoir discriminer une espèce par rapport à l'autre il faut souvent modifier une des deux phases pour diminuer le temps de relaxation d'une des deux espèces. Dans le cas d'une émulsion eau dans huile, on peut abaisser le temps de relaxation de l'eau en utilisant de l'eau deutérée i.e. substitution isotopique de l'hydrogène par le deutérium dans l'eau. En plus du coût excessif, cette substitution a la particularité d'augmenter considérablement la densité de l'eau et donc de modifier les propriétés en écoulement du fluide considéré. Une autre technique serait de modifier le temps de relaxation de la phase continue (huile) en échangeant l'huile utilisée par une huile fluorée, aboutissant aux mêmes conséquences que pour la modification de l'eau.

Ici une nouvelle technique a été mise au point pour discriminer les deux espèces. Elle est basée sur la mesure des temps de relaxations T1 de l'huile et de l'eau à différents moments de leurs courbes de relaxation respectives.

Le signal général s'écrit sous la forme :

$$s_{local} = (1 - e^{-\frac{t}{T_w}})s_w + (1 - e^{-\frac{t}{T_o}})s_o \quad 2.40$$

Où  $T_w$  est le temps de relaxation de l'eau,  $T_o$ , le temps de relaxation de l'huile,  $S_w$  et  $S_o$  sont respectivement le signal local de l'eau et de l'huile. Ici, le but est d'annuler une composante pour n'avoir le signal que d'une seule espèce. Ceci est réalisé en prenant les valeurs de  $S_w$  et de  $S_o$  des deux espèces à trois différents temps  $t$ . On remonte alors à l'intensité des deux phases dans la zone de mesure à partir de la densité de proton de l'huile et de l'eau. Pour déterminer les concentrations en eau et en huile, on se base sur une mesure de référence du matériau homogène et sur la formulation du fluide étudié.



A partir d'une mesure simple, nous sommes alors capable de déterminer les profils locaux de densités en huile et en eau dans l'entrefer de la géométrie de Couette.

#### 2.4.2 Protocole

Avant d'effectuer la mise en place de l'échantillon, nous agitions fortement notre fluide au Silverson L4RT dans le but de le rendre le plus homogène possible. Puis, nous effectuons une première mesure de référence avec le matériau homogène et déstructuré. Cette première mesure de densité locale à l'arrêt nous servira par la suite de référence pour pouvoir mesurer réellement les changements de concentrations locales d'huile et d'eau. Ensuite nous réhomogénéisons le fluide laissé au repos durant la première mesure avant de le remettre en place et d'appliquer la vitesse voulue au rotor. Nous mesurons alors les profils de vitesse comme indiqué précédemment. Ici nous avons alors le choix de mesurer les profils de concentrations locales soit après l'arrêt du matériau dans l'entrefer i.e. à vitesse imposée nulle, ce qui nous donne un rapport signal/bruit satisfaisant, soit, lors d'expériences longues, pendant que le matériau est en mouvement. Dans ce dernier cas le réglage des paramètres RMN permet de réduire le temps de mesure des profils de densité locales dans le but de diminuer le bruit dû à l'apparition progressive d'hétérogénéités dans le matériau si elles sont présentes. On peut alors mesurer les évolutions temporelles de modification des concentrations locales. Enfin après ces différents types de mesures (en rotation ou pas), le fluide est réhomogénéisé sous agitation externe au Silverson L4RT à fin de mesurer un second profil de référence pour évaluer si des changements irréversibles ont eu lieu durant l'expérience.

#### 2.5 Effets perturbateurs

Les effets perturbateurs pouvant intervenir dans ce type de géométrie sont multiples et dépendent du matériau à étudier. Ils conduisent le plus souvent à une lecture erronée des grandeurs physiques que l'on souhaite mesurer. Cependant, certains effets perturbateurs peuvent être évités ou diminués par le biais de l'utilisation de matériels spécifiques. Ici nous ne détaillons que les effets les plus couramment rencontrés.

##### 2.5.1 Glissement aux parois

Le phénomène de glissement aux parois a pour origine la création d'une fine couche de fluide sur la paroi en rotation ou à l'arrêt. Cette couche de fluide provient de l'appauvrissement naturel en particules ou en gouttelettes près de la paroi en rotation. Ce phénomène apparaît dans toutes les géométries utilisées en rhéométrie classique et conduit à une diminution de la viscosité apparente mesurée. Pour éviter le glissement lors des mesures, une technique simple est d'utiliser des géométries rugueuses. Les géométries sont alors striées ou sablées. La "vane" ou croisillon permet également de diminuer le glissement réalisant un rotor équivalent avec le matériau à étudier [78, 5, 7]. La taille des rugosités doit être au moins égale à la taille des plus gros éléments présents dans le fluide. Dans notre cas, le glissement aux

parois peut conduire à une interprétation erronée des mesures réalisées spécifiquement aux bas gradients de vitesse. L'ensemble de nos mesures est donc réalisé avec des géométries adaptées.

### 2.5.2 Sédimentation

La sédimentation est le déplacement spontané des éléments dispersés sous l'effet de la pesanteur. Elle conduit à une hétérogénéité du matériau de bas en haut qui a pour conséquence une différence de viscosité du matériau en fonction de la hauteur. Cet effet perturbateur n'est pas simple à surveiller mais peut être évalué en calculant une vitesse de sédimentation moyenne au cours du temps ou tout simplement en la mesurant par relevés du front de sédimentation. Ainsi on peut évaluer le temps qui nous permettra de réaliser nos essais sans trop d'erreurs dues à ce phénomène. Dans notre cas, la vitesse de sédimentation d'une goutte de rayon  $1\mu\text{m}$  dans un fluide de viscosité  $4.10^{-2} \text{ Pa.s}$  est égale à  $0.2 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$  (voir chapitre 1), elle peut être ici négligée.

### 2.5.3 Migration

Au contraire de la sédimentation, la migration n'est pas spontanée et apparaît sous cisaillement. Elle est soit due aux effets inertiels, soit à l'hétérogénéité du cisaillement dans l'entrefer ce qui se traduit par un déplacement des éléments dispersés dans des zones préférentielles de l'entrefer.

Beaucoup d'études ont été réalisées sur des suspensions de particules rigides dans le but de déterminer les influences des forces inertiels ou de l'hétérogénéité du cisaillement.

Dans le premier cas, les forces tangentielles induites par la rotation du cylindre interne se répercutent à une plus petite échelle sur les gouttes en induisant alors leur déplacement. On peut alors distinguer deux composantes de la force résultante des effets inertiels. La première est simplement due à la vitesse du fluide suspendant. Les gouttes vont avoir tendance à se déplacer vers le cylindre externe si la densité de celles-ci est supérieure à celle du fluide ou vers le cylindre interne dans le cas contraire. La seconde est due aux effets hydrodynamiques près des parois qui vont alors repousser les gouttes vers le centre dans le cas d'une géométrie Couette. La pression exercée sur les gouttes près des parois étant supérieure, la position d'équilibre est donc centrale.

Le second cas est moins trivial et résulte de la courbure des profils de vitesse dans le cas d'écoulements quadratiques [46, 35, 36]. La vitesse du fluide est supérieure au niveau de la paroi en rotation qu'au niveau de la paroi fixe (de la localisation du cisaillement dans l'entrefer (voir chapitre 1)). Les gouttes vont alors migrer vers les zones de faibles vitesses. Cependant les effets de parois sont encore présents et peuvent décaler la position d'équilibre vers une zone intermédiaire entre la paroi fixe et celle en rotation.

Il n'est pas évident de mesurer l'origine physique de la migration qui reste un phénomène mal connu et mal contrôlé. Pour les suspensions concentrées des mesures récentes par RMN dans l'entrefer d'une géométrie Couette ont montré l'existence de phénomènes migratoires [70,

81]. Dans ce cas les particules rigides se déplacent vers les zones de faibles cisaillements, donc proche du cylindre externe. Pour les émulsions, des études ont été réalisées sur des systèmes allant de la goutte seule à des émulsions semi diluées ( $\phi < 10\%$ ), notamment par Hollingsworth et al. [48] lesquels s'appuient sur les théories développées par Chan and Leal en 1981 [16] puis par King and Leighton en 2001 [53] et Hudson en 2003 [50]. Elles montrent que dans le cas où l'écoulement est quadratique, au contraire des suspensions de sphères rigides, les gouttes tendent à migrer vers la paroi interne d'une géométrie de Couette et cela en raison de la courbure du gradient de vitesse dans l'entrefer, et donc de la valeur de ce dernier. Or nous venons de voir, dans le cas des suspensions de sphères dures, que l'hétérogénéité du cisaillement induit normalement une migration vers les zones de faibles vitesses. Les observations d'Hollingsworth et al. sont donc originales et montrent que le cas des émulsions est plus complexe que pour les suspensions.

#### 2.5.4 Apparition d'instabilités

Le passage d'un écoulement laminaire au régime de turbulence correspond à l'apparition d'instabilités hydrodynamiques. Dans le cas de la géométrie de Couette cylindrique, elle consiste en la création de rouleaux au sein de l'entrefer si et seulement si c'est le cylindre intérieur qui est en rotation. Cette instabilité est dite de Taylor-Couette. Les rouleaux toroïdaux apparaissent à partir d'une vitesse critique de rotation du cylindre interne et se développent dans un plan horizontal. Le rayon de ces tores est approximativement de la taille de l'entrefer. Le nombre sans dimension gouvernant cette instabilité est appelé nombre de Taylor-Couette ( $T_a$ ) et s'écrit :

$$T_a = \frac{\Omega^2 a^3 R}{\nu^2} \quad 2.50$$

où  $\Omega$  est la vitesse angulaire de rotation du cylindre intérieur,  $a$  représente l'entrefer,  $R$  le rayon du cylindre en rotation et  $\nu$  la viscosité cinématique. Ce nombre provient du rapport entre les forces motrices et les forces visqueuses si on ne tient pas compte des constantes géométriques. Le nombre critique des instabilités de Taylor-Couette est  $T_{a_c} = 1712$ . Si le nombre de Taylor est supérieur à  $T_{a_c}$ , les forces motrices l'emportent sur la dissipation visqueuse et les rouleaux apparaissent. On peut par là même calculer la vitesse angulaire de rotation critique  $\Omega_c$  correspondant au nombre de Taylor critique pour un type de géométrie Couette. Pour exemple la figure 25.1 montre quelques observations de ces instabilités.

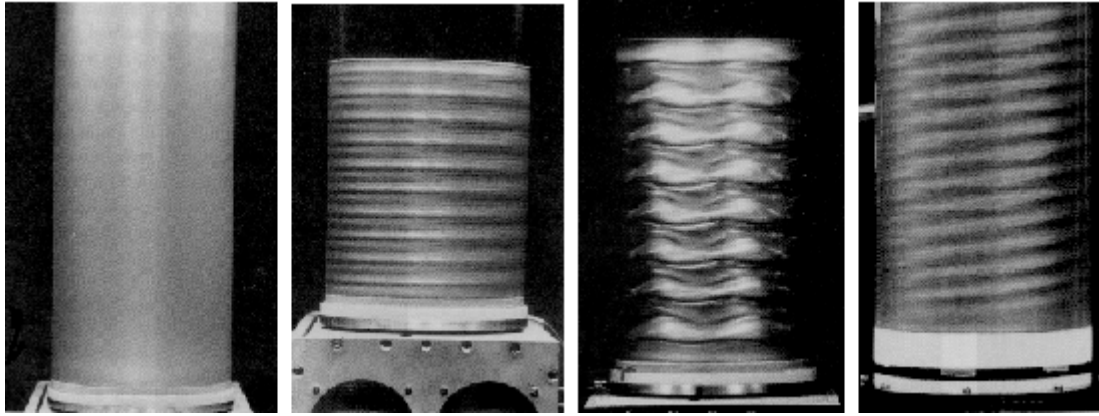


Figure 25.1 : Instabilités de Taylor Couette avec de gauche à droite : Sans instabilités, création de tores, complexification et observation d'une spirale.

Dans le cas de la géométrie Couette utilisée en vélocimétrie IRM, l'entrefer est de 2cm, le rayon du cylindre interne est de 4cm, la viscosité dynamique est de  $40 \cdot 10^{-3}$  Pa.s. On calcule alors la vitesse théorique  $\Omega_c$  pour laquelle le nombre de Taylor-Couette atteint sa valeur critique. On trouve une vitesse de rotation angulaire critique de 2,93 rad/s ce qui correspond à une vitesse de rotation imposée de 30 tr/min. A partir de cette vitesse imposée, nous considérerons possible dans l'analyse des profils de vitesse d'avoir de telles instabilités.



## Chapitre 3

### Matériau réel

Nous allons ici déterminer le plus précisément possible le comportement d'une boue de forage à l'huile dont la formulation est donnée au chapitre précédent. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les problèmes qui nous intéressent ici se trouvent au niveau du régime solide, pour le redémarrage des fluides après un temps de repos, et au niveau de l'arrêt de l'écoulement c'est-à-dire lors de la transition liquide/solide. On étudiera donc dans ce chapitre successivement le régime solide du matériau réel en s'appuyant sur le protocole de mesures normalisées de « gel », puis le régime liquide, et enfin la transition entre ces deux régimes.

#### 3.1 Régime solide

L'une des problématiques apparentées aux forages complexes est la prédiction de la pression nécessaire au redémarrage du fluide de forage dans le puit. Effectivement, en fonction du temps d'arrêt de circulation (temps de repos), la pression ou contrainte seuil nécessaire pour permettre l'écoulement du fluide augmente sensiblement. Après un long temps de repos, pour des raisons de maintenance par exemple, il est dans certains cas impossible de remettre en circulation le fluide si les pompes à boue ont été mal dimensionnées au départ. Ici nous allons nous intéresser à l'évolution de la contrainte de redémarrage dans le cas de notre boue de forage réelle après différents temps de repos. De ce fait nous étudions les propriétés mécaniques créées pendant ce temps de repos. Puis nous verrons comment à partir d'un modèle simple de fluide à seuil thixotrope, nous pourrions, à partir de mesures réalisables sur chantier, prédire l'élévation du niveau du seuil apparent conduisant au redémarrage de ces fluides complexes.

##### 3.1.1 Evolution de la contrainte de démarrage après un temps de repos

Nous réalisons des mesures de « gel », c'est-à-dire des mesures nous donnant la contrainte maximum atteinte pour un cisaillement imposé de  $5.1 \text{ s}^{-1}$ , ce qui correspond aux mesures normalisées A.P.I.. Pour réaliser ces mesures nous utilisons le rhéomètre à contrainte imposée Haake RS 150 avec la cuve rainurée et la géométrie vane comme mobile. Nous appliquons alors le protocole décrit au chapitre 2.

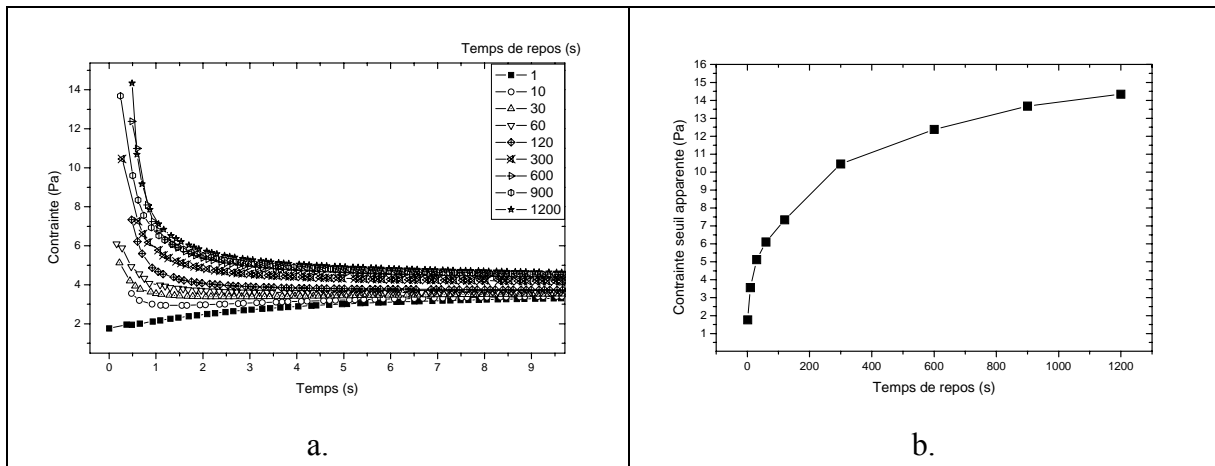


Figure 31-1 : a. Mesure de « gel » à différents temps de repos pour un cisaillement de  $5.1 \text{ s}^{-1}$ , b. Evolution de la contrainte seuil apparente avec le temps de repos pour le système réel.

Sur la figure 31-1 a., nous observons tout d'abord aux temps courts que la contrainte apparente augmente avec le temps de repos avant de relaxer vers un niveau commun à toutes les mesures autour de 4 Pa. Au repos le matériau se structure progressivement avec le temps et se déstructure sous cisaillement vers un état structural d'équilibre pour le cisaillement imposé considéré ici. Nous avons donc accès ici, sans réaliser de mesures dans le domaine solide proprement dit (dans le régime linéaire voir chapitre 1) au niveau de structuration en fonction du temps de repos. Pour observer plus précisément son évolution, nous traçons la contrainte seuil apparente, correspondant au pic de contrainte (Figure 31-1 a.), en fonction du temps de repos imposé (Figure 31-1 b.). Nous remarquons alors que la contrainte seuil apparente augmente très rapidement lors des premiers instants du repos, et sature sur les temps plus longs. La structure réalisée au repos évolue très rapidement au temps courts puis progressivement, la structuration ralentit vers un niveau maximal. La physico-chimie du système réel présente une structuration élevée sur les premiers instants.

### 3.1.2 Modélisation

Sur le lieu du forage, la thixotropie est évaluée en regardant l'élévation de la contrainte seuil suivant les mesures normalisées avec et sans temps de repos. Cette méthode ne prend pas en compte les différents aspects des fluides thixotropes comme la cinétique de structuration mais seulement les modifications mécaniques à l'issue d'un repos de 10 min. seulement (« gel 10 »). Nous proposons dans cette partie une description plus complète des propriétés thixotropes du fluide de forage étudié. La méthode suivante est basée sur le même type de mesures simples, mais l'utilisation d'un modèle thixotrope nous permet ici de prendre en compte la cinétique de structuration sur des temps beaucoup plus longs et d'une manière beaucoup plus juste.

Nous avons vu que l'évolution du seuil apparent d'écoulement était fonction de la structuration du fluide au repos et que le cisaillement imposé permettait de casser la structure créée, tendant à faire couler le fluide initialement à différents niveaux de structure vers un état

fluide similaire. Pour décrire cela, nous allons maintenant utiliser le modèle thixotrope simple décrit au chapitre 1.

i. Contrainte seuil apparente

Ce modèle ne décrit pas intrinsèquement l'arrêt de l'écoulement ou son démarrage et ne peut prédire la transition solide / liquide pour un matériau initialement au repos. Cependant, pour résoudre notre problème, nous considérons que le matériau est initialement au repos dans un état structurel  $\lambda_0$  et nous imposons une contrainte constante  $\tau$ . Le modèle prédit que quand  $\tau$  est inférieur à une valeur critique ( $\tau_c$ ),  $\lambda$  augmente avec le temps et tend vers l'infini et donc la viscosité tend également vers l'infini. On considère alors que l'écoulement apparent du matériau s'arrête. Ici le terme de structuration domine la compétition. Lorsque  $\tau$  est plus grand que  $\tau_c$ , le matériau s'écoule en régime permanent. On retrouve alors bien un comportement similaire observé lors de nos mesures de « gels ». Nous pouvons écrire la contrainte seuil à partir des équations 1.31 et 1.33 :

$$\tau_0(\lambda_0) = \frac{\eta_0(1 + \lambda_0^n)}{\alpha\theta\lambda_0} \approx \frac{\eta_0}{\alpha\theta} \lambda_0^{n-1} \quad 3.10$$

Considérons maintenant notre expérience de mesure de « gel ». Le matériau a donc été précisailé à un fort cisaillement puis laissé au repos durant un temps  $\Delta t$ . A la fin du précisaillement le paramètre de structure  $\lambda$  est très faible ( $\lambda_i \ll 1$ ). Alors le matériau se restructure comme l'indique l'équation 1.33 avec  $\dot{\gamma} = 0$ . Nous avons donc à la fin de la période de repos  $\lambda = \lambda_i + \Delta t/\theta$  qui peut être simplifié par  $\Delta t/\theta$  tant que  $\Delta t > \theta$ . Nous déduisons alors l'expression de la contrainte seuil apparente après un fort précisaillement et un temps de repos  $\Delta t$ :

$$\tau_0(\Delta t) \approx \frac{\eta_0}{\alpha\theta} \left( \frac{\Delta t}{\theta} \right)^{n-1} \quad 3.11$$

ii. Détermination expérimentale des paramètres

Nous venons de définir l'expression de la contrainte seuil apparente dans nos conditions d'expériences, nous cherchons maintenant à déterminer les paramètres du modèle thixotrope à partir d'une expérience simple réalisable sur chantier. Nous reprenons alors la méthodologie des mesures normalisées A.P.I. de « gels ». Comme décrit dans le chapitre 2. Ces dernières se limitent à une mesure des propriétés initiales, le « gel<sub>0</sub> », réalisée pour un temps de repos de  $\Delta t_0 = 10$  s, et à laquelle correspond la valeur de contrainte seuil apparente  $\tau_0$ , et à une mesure à  $\Delta t_1 = 600$ s donnant  $\tau_1$  et correspondant à la mesure normalisée « gel<sub>10</sub> ». A partir de mesures sur chantier, il est également possible d'obtenir la valeur de contrainte d'équilibre  $\tau_\infty$  obtenue dans l'état stationnaire représenté sur la figure 31-1 a. par la valeur du plateau aux temps



longs. A l'état stationnaire le fluide soumis à un gradient de vitesse  $\dot{\gamma}_s$  a un paramètre de structure atteignant la valeur  $\lambda_s = 1/\alpha\theta\dot{\gamma}_s$  et d'après les équations 1.32 et 1.33 la contrainte s'écrit :

$$\tau_s = \eta_0 \left[ 1 + \left( \frac{1}{\alpha\theta\dot{\gamma}_s} \right)^n \right] \dot{\gamma}_s \quad 3.12$$

A partir du protocole A.P.I. et de l'équation 3.11, nous pouvons déterminer la valeur du paramètre n en faisant le rapport entre les valeurs  $\tau_1$  et  $\tau_2$  de  $\tau_c(\Delta t)$  prises aux différents temps de repos  $\Delta t_1$  et  $\Delta t_0$  respectivement :

$$n = 1 + \frac{\ln(\tau_1 / \tau_0)}{\ln(\Delta t_1 / \Delta t_0)} \quad 3.13$$

A partir des courbes de la figure 31-1a. menant vers l'écoulement permanent à l'équilibre, nous avançons que la contrainte atteint approximativement la valeur  $(\tau_c + \tau_\infty)/2$  au temps  $\Delta_{1/2} = \ln 2 / \alpha\dot{\gamma}$ , à partir duquel nous déterminons le second paramètre :

$$\alpha = \frac{\ln 2}{\dot{\gamma} \Delta_{1/2}} \quad 3.14$$

Maintenant, en utilisant l'équation pour  $\theta$  déterminée à partir de l'équation 3.11 dans l'expression du régime permanent 3.14, nous avons :

$$\eta_0 = \frac{\tau_\infty}{\dot{\gamma}} - \left( \frac{1}{\alpha\dot{\gamma}} \right)^n \frac{\alpha\tau_1}{\Delta t_1^{n-1}} \quad 3.15$$

et

$$\theta = \left( \frac{\eta_0}{\alpha\tau_1} \right)^{1/n} \Delta t_1^{1-1/n} \quad 3.16$$

A partir des expériences représentées sur les figures 31-1 a. et b. nous déterminons les valeurs nécessaires au calcul des paramètres du modèle : on trouve  $\tau_0=5.8$  Pa et  $\tau_1=14$  Pa, on détermine le temps  $\Delta_{1/2}=0.6$ s. Nous pouvons maintenant calculer les paramètres du modèle d'après les équations 3.13, 3.14, 3.15 et 3.16, on trouve :

<b>n</b>	1.215
<b><math>\alpha</math></b>	0.227
<b><math>\eta_0</math> (Pa.s)</b>	0.073
<b><math>\theta</math> (s)</b>	0.140

### iii. Validation du modèle

Nous appliquons maintenant le modèle sur les données expérimentales en utilisant l'équation 3.13 et les paramètres calculés plus haut :

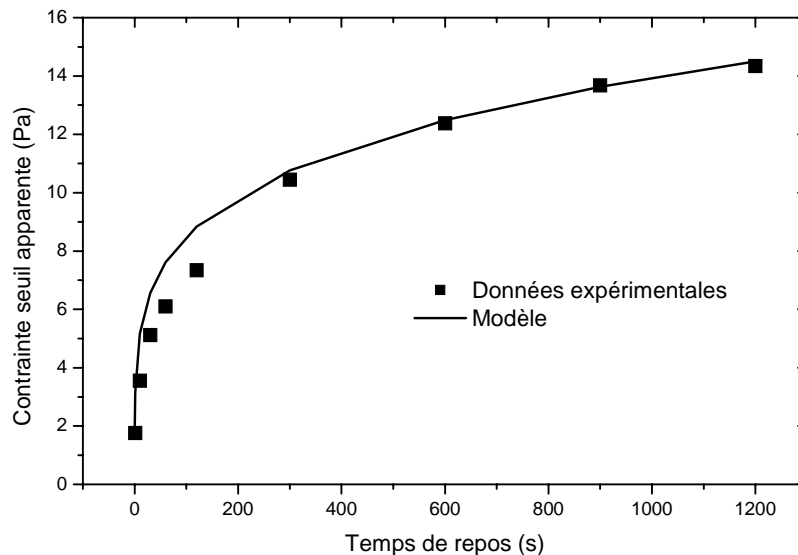


Figure 31-2 : Prédiction et validation du modèle en terme d'évolution de la contrainte seuil apparente en fonction du temps de repos.

Nous pouvons voir sur la figure 31-2 le très bon accord entre le modèle thixotrope et les données expérimentales. Il faut cependant remarquer que les expériences ont été réalisées avec un rhéomètre de laboratoire évolué, mesurant avec précision le pic de contrainte. La lecture de la déviation maximale avec le Fann<sup>®</sup> 35 est loin d'être aussi précise.

### iv. Application : cas du redémarrage du fluide dans une conduite

Nous considérons maintenant un fluide de forage thixotrope circulant rapidement à travers l'annulaire d'une conduite concentrique de longueur  $\Delta L$  et de rayon interne  $R_{int}$  et externe  $R_{ext}$ . Nous prendrons dans la suite pour simplifier un rayon équivalent  $R$  correspondant au cas d'une conduite simple et fonction des caractéristiques rhéologiques de la boue de forage considérée. La boue de forage circulant rapidement i.e. à un haut gradient de vitesse, suffisamment longtemps, nous admettons que le fluide est complètement déstructuré et donc que son paramètre de structure est proche de zéro. Nous supposons un arrêt de circulation puis une période de repos  $\Delta t$ . La circulation du fluide est relancée et comme dans nos expériences rhéométriques, la pression dans l'annuaire augmente rapidement avant d'atteindre un maximum à  $\Delta P$  et de diminuer ensuite vers un état d'équilibre. La valeur de  $\Delta P$  peut être prédite comme nous l'avons fait précédemment pour les caractéristiques rhéologiques.

A partir de l'équation des moments à l'équilibre dans la conduite, en supposant une vitesse uniforme sur  $\Delta L$ , et en négligeant les effets dus à la gravité et la pression hydrostatique, on a :

$$\Delta P \pi R^2 - 2\pi R \Delta L \tau_w = 0$$

Et donc :

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{\Delta L 2} \quad 3.17$$

Après un temps de repos, la contrainte seuil apparente de la boue est donnée par 3.11, et nous en déduisons la valeur maximum de pression après un temps de repos et au moment du redémarrage :

$$\Delta P = \frac{2\eta_0}{\alpha\theta R} \left( \frac{\Delta t}{\theta} \right)^{n-1} \Delta L \quad 3.18$$

Cette valeur peut être comparée à la valeur en écoulement permanent pour un débit donné  $Q$ , dans ce cas, en considérant qu'il n'y a pas de glissement à la paroi, le gradient de vitesse newtonien à la paroi est donné par :

$$\dot{\gamma} = \frac{8u}{2R} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad 3.19$$

Et le gradient de vitesse à la paroi est donné par l'équation 3.12, nous obtenons cette fois la pression atteinte en régime permanent :

$$\frac{\Delta P_s}{\Delta L} = \frac{8\eta_0 Q}{\pi R^4} \left[ 1 + \left( \frac{\pi R^3}{4\alpha\theta Q} \right)^n \right] \quad 3.20$$

Nous pouvons maintenant calculer pour exemple la pression nécessaire au redémarrage et la pression en régime stationnaire pour différents temps de repos. Nous considérons un rayon équivalent  $R$  de  $5.1 \cdot 10^{-2}$  m et un débit de  $1.5 \cdot 10^3$  L/min soit  $9 \cdot 10^{-2}$  m<sup>3</sup>/h.

Temps de repos (heure)	Pression de redémarrage (Pa/m)	Pression nécessaire au régime stationnaire (Pa/m)
0.5	700	770
1	813	770
12	1388	770
24	1611	770

Cette estimation grossière montre comment les propriétés de vieillissement de la boue (thixotropie) modifient la pression de redémarrage nécessaire. En effet, nous voyons que cette dernière double en 12 heures de repos et surtout devient également deux fois plus grande que la valeur dans le régime stationnaire. Ceci n'est pas prédit par les calculs approximatifs réalisés à partir des mesures de  $Gel_0$  et  $Gel_{10}$  actuellement en place car les phénomènes transitoires ne sont pas pris en compte et le pic de pression initial n'est pas considéré dans les calculs hydrauliques.

### 3.2 Régime liquide

Nous allons maintenant nous intéresser à l'écoulement du fluide de forage lorsque la contrainte appliquée est supérieure à la contrainte seuil apparente du matériau, son régime liquide.

#### 3.2.1 Mesures normalisées

Une première étude rhéologique a mis en évidence l'existence d'un gradient de vitesse critique et d'une forte thermodépendance de ce dernier [45] (voir chapitre 1). Pour notre part, nous nous attacherons à étudier la rhéologie de ce fluide aux bas gradients de vitesse pour une seule température.

Dans un premier temps, nous réalisons les mesures normalisées A.P.I. avec le viscosimètre Fann® 35 (Figure 32-1) suivant le protocole défini au chapitre 2.

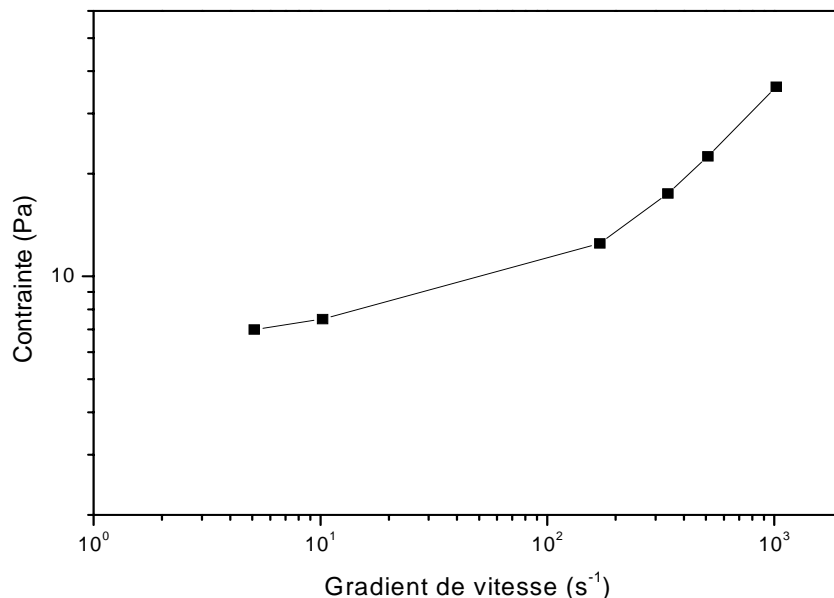


Figure 32-1 : Mesures normalisées A.P.I. réalisées avec le viscosimètre Fann® 35.

La courbe d'écoulement sur la figure 32-1 est réalisée en rampe de vitesses de rotation imposées décroissantes et fait apparaître la limite du viscosimètre Fann® 35, puisque le gradient de vitesse minimum possible est  $5.1 \text{ s}^{-1}$ . Des plus hauts aux plus bas cisaillements imposés, la courbe décrit l'atteinte d'un plateau associé dans les mesures A.P.I. au seuil de contrainte du matériau. Ces mesures sommaires restent toutefois utiles puisque même si la valeur du seuil est surévaluée, elles permettent de dimensionner grossièrement et dans le cas de forages simples certains paramètres comme la pression de redémarrage.

Il est donc nécessaire de caractériser cette boue par un appareil de mesure plus précis.

### 3.2.2 Courbe d'écoulement

Nous utilisons le rhéomètre Haake RS 150, avec lequel nous réalisons les mesures pour établir une courbe d'écoulement suivant le protocole défini au chapitre 2. Ce protocole nous permet d'observer le comportement du fluide aux bas gradients de vitesse.

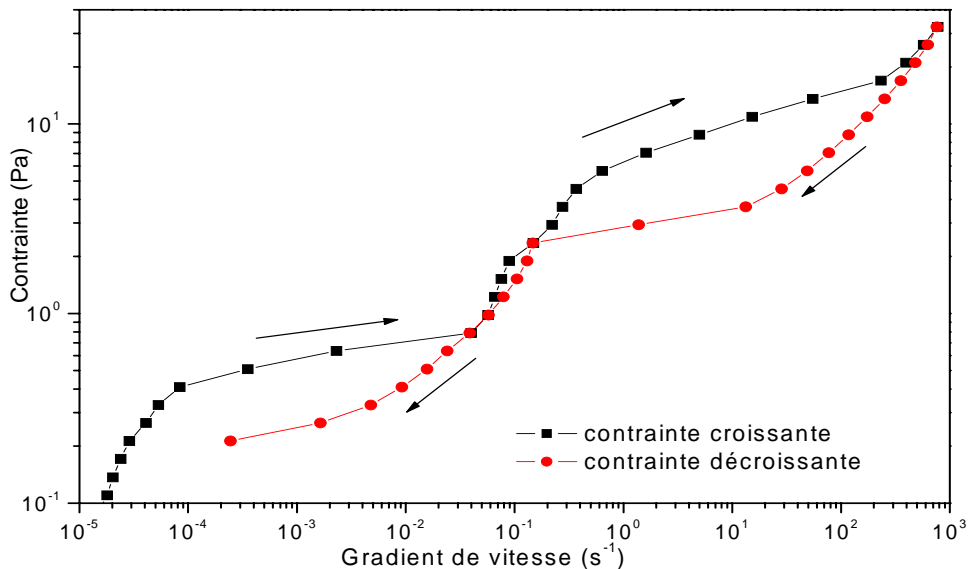


Figure 32-2 : Courbe d'écoulement de la boue de forage.

Sur la figure 32-2, la rampe croissante de contraintes imposées a une partie initiale à faible cisaillement correspondant classiquement au régime viscoélastique, solide du matériau, i.e. le matériau se déforme sous de faibles contraintes, inférieures à la contrainte seuil [26]. Après cette première partie, on peut voir une transition relativement douce vers le régime liquide qui se caractérise par un plateau pour des contraintes inférieures à 1 Pa. Ce plateau est alors suivi par des changements de pentes de cette partie de la courbe d'écoulement. De plus, on peut voir une hystérésis importante entre la courbe de contraintes croissantes et la courbe en contraintes décroissantes. Comme nous le précisons au chapitre 1.2.2, cette hystérésis est caractéristique des effets thixotropes. La courbe d'écoulement décroissante correspondant en théorie à un écoulement stationnaire et a une première partie classique pour les fluides à

seuil : en échelle logarithmique, des hauts au bas gradients de vitesse, sa pente décroît progressivement vers zéro avec un plateau le plus souvent associé à la contrainte seuil du matériau.

Avant d'atteindre la région correspondant aux bas gradients, une rupture de pente apparaît (Figure 32-3).

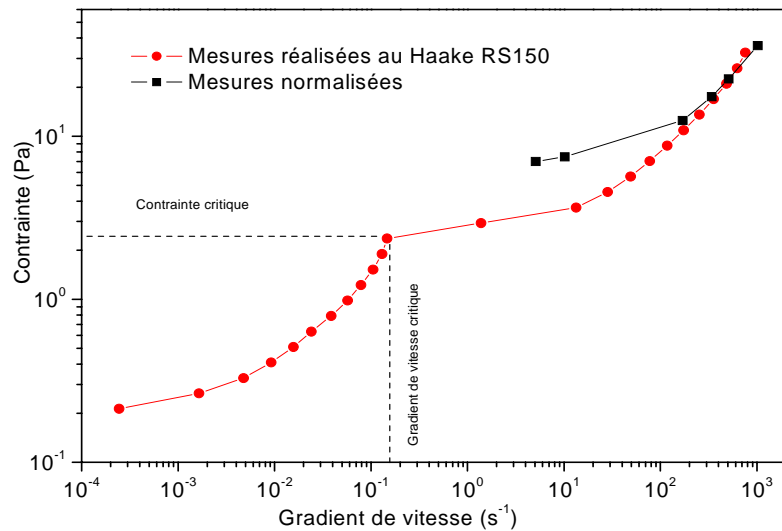


Figure 32-3 : Courbe d'écoulement en contraintes imposées décroissantes. Rupture de pente abrupte. Comparée à la courbe d'écoulement obtenue par les mesures normalisée (issues de la figure 32-1).

L'aspect de cette courbe d'écoulement n'est pas "classique" et est proche de l'aspect typique des courbes d'écoulement avec un glissement aux parois important [14, 68], seulement ici nous utilisons des surfaces rugueuses qui empêchent en principe l'apparition de tels effets. Une observation phénoménologique de la viscosité apparente de la boue laissée au repos tend à indiquer qu'un régime d'écoulement stationnaire sous faibles contraintes est inattendu. En effet, la boue laissée au repos a l'aspect d'une pâte qui semble incapable de s'écouler en dessous d'une contrainte appliquée suffisante. Cette rupture de pente permet de définir deux valeurs critiques :  $\dot{\gamma}_c$  et  $\tau_c$ , valeurs respectives du gradient de vitesse critique et de la contrainte critique. On peut alors donner  $\dot{\gamma}_c = 0.147s^{-1}$  et  $\tau_c = 2.36Pa$  à la rupture de pente mesurée.

La comparaison avec la courbe d'écoulement obtenue à partir des mesures normalisées met en exergue la mauvaise évaluation des paramètres rhéologiques du fluide de forage sur chantier. En effet, la contrainte seuil du matériau est surévaluée et la gamme de mesure beaucoup trop restreinte pour avoir une bonne observation du comportement complexe de ce matériau. Le comportement aux faibles gradients de vitesse ne peut être mesuré par le viscosimètre Fann® 35.

### 3.3 Transition liquide/solide

Nous venons d'étudier les propriétés rhéologiques du fluide après différents temps de repos (régime solide) puis lorsqu'il s'écoule (régime liquide). Dans le but d'apporter des réponses sur la rhéologie des fluides de forage aux faibles gradients de vitesse, nous nous intéressons maintenant à l'arrêt de l'écoulement du matériau, le passage du régime liquide au régime solide : la transition liquide / solide.

#### 3.3.1 Rhéométrie conventionnelle

##### i. Fluages et bifurcation de viscosité

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la thixotropie peut être mesurée par des expériences de fluage, ici en appliquant des contraintes autour de la contrainte seuil du matériau (définissant la transition), à partir d'un même état structural dans notre matériau suivant le protocole décrit au chapitre 2.

Nous réalisons donc ici des fluages systématiques à différents niveaux de contrainte après un précisaillement de  $1020 \text{ s}^{-1}$  et nous observons les caractéristiques de l'écoulement aux temps longs.

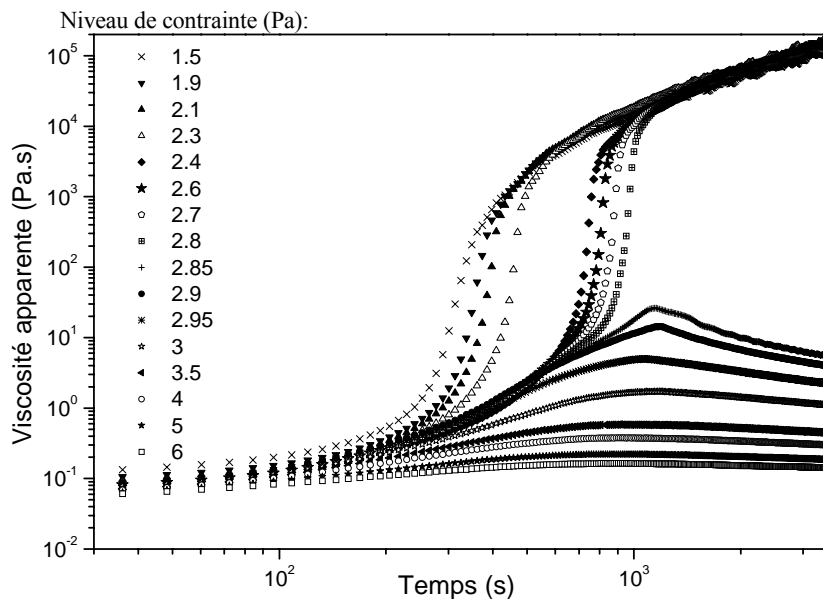


Figure 33-1 : Viscosité apparente en fonction du temps pour différents niveaux de contrainte appliqués pour le même matériau précisailé avant chaque essai.

Les résultats sont regroupés sur la figure 33-1. Durant un temps relativement long (environ 200 s), la viscosité apparente est approximativement constante et croît légèrement avec le niveau de contrainte. Puis, la viscosité commence à augmenter dans des proportions différentes suivant la contrainte imposée. On peut alors distinguer deux régimes : au dessus d'une valeur critique de la contrainte, comprise entre 2.80 et 2.85 Pa, la viscosité atteint

différentes valeurs finies en fonction du niveau de contrainte appliqué. Au dessous de cette valeur critique, la viscosité augmente de plusieurs décades et atteint une valeur très élevée, indépendante de la contrainte appliquée, mais le matériau semble continuer de s'écouler. Dans ce cas, la déformation est tellement faible sur ces périodes que l'échantillon se situe dans un régime solide apparent. Cette différence de comportement fait apparaître une large différence entre la viscosité élevée atteinte dans le premier régime et celle atteinte dans le second : la viscosité passe rapidement d'une valeur finie (5 Pa.s) à une viscosité presque infinie à la valeur de la contrainte critique. Le matériau ne peut donc pas atteindre d'écoulement stationnaire à une valeur apparente du gradient de vitesse en dessous de  $0.57 \text{ s}^{-1}$  (valeur issue des mesures du gradient de vitesse apparent lors des mêmes expériences de fluages pour une contrainte imposée de 2.85 Pa). Ce comportement correspond au phénomène de bifurcation de viscosité observé pour différents matériaux (voir chapitre 1) et décrit par Coussot et al. [23, 24]. La particularité de ces résultats est que la bifurcation démarre après un temps très significatif d'écoulement dans un régime quasi newtonien et que le matériau n'arrête jamais complètement de s'écouler et atteint une unique viscosité apparente lorsque la contrainte imposée est plus faible que la contrainte critique. Il est important de noter également que l'effet de bifurcation est extrêmement clair ici grâce à l'intervalle entre les contraintes appliquées autour de la valeur critique. Proche de cette valeur critique on peut voir "l'hésitation" du matériau à atteindre le second régime, en effet le matériau semble en première approximation s'arrêter, puis il change brutalement de chemin et se dirige vers le premier régime d'écoulement après quelques temps.

Avec ce type de mesure, une des caractéristiques de l'écoulement est la possibilité de l'existence d'une région non cisailée près du cylindre externe, lorsque l'on applique une contrainte inférieure à la contrainte seuil apparente du matériau. Il est possible de calculer l'épaisseur cisailée à l'intérieur de l'entrefer de la géométrie Couette à partir de fluages à différentes contraintes imposées, en considérant que l'écoulement stationnaire en dessous de  $\tau_0 = 2.85 \text{ Pa}$  est négligeable. Pour cela, nous partons de l'équation 1.29 avec  $M = 3.07 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}$  et nous calculons le rayon  $r_0$  correspondant à la contrainte seuil apparente du matériau  $\tau_0$  dans notre géométrie. Nous obtenons  $r_0 = 2.07 \text{ cm}$ . L'épaisseur cisailée,  $e$ , le long du cylindre interne équivaut alors à la différence entre  $r_0$  et  $r_i$  (le rayon du cylindre interne) soit  $e \approx 1.7 \text{ mm}$ . Dans ce cas seule une couche de matériau près de la paroi intérieure en rotation est cisailée. Il suit que dans cette zone cisailée le gradient de vitesse effectif pour  $\tau_1$  est plus grand que  $(r_e - r_i)/e$  fois le gradient de vitesse apparent. On en déduit que le gradient de vitesse critique en dessous duquel nous ne pouvons pas obtenir d'écoulement stable est de l'ordre de  $1,47 \text{ s}^{-1}$  pour notre jeu de géométrie.

## ii. Evolution des rhéogrammes apparents

En utilisant la série des gradients de vitesse apparents obtenus pour différentes valeurs de contraintes à différents temps, nous pouvons construire la courbe d'écoulement apparente en relevant pour différents temps les gradients de vitesse atteints pour les différentes contraintes imposées et observer son évolution en fonction du temps (Figure 33-2). Cette dernière peut être



bien représentée par un modèle en loi de puissance (voir chapitre 1) où l'exposant  $n$  décroît de 0.65 pour un temps de 12.4s à approximativement 0.4 pour un temps de 240s. Plus précisément, après 100s d'écoulement l'aspect de la courbe d'écoulement devient plus complexe et trois régions peuvent être distinguées. Pour des contraintes inférieures à environ 2.35 Pa, la viscosité apparente continue d'augmenter et tend vers l'infini mais étonnamment le gradient de vitesse tend à être indépendant de la contrainte appliquée. Pour des contraintes supérieures à environ 2.85 Pa le comportement apparent du matériau rejoint celui d'un simple fluide à seuil, avec la spécificité qu'un écoulement stable ne peut être obtenu en dessous d'un gradient de vitesse critique. Pour les contraintes intermédiaires (entre 2.35 et 2.85 Pa), la courbe d'écoulement est approximativement verticale pendant une première période, i.e. le gradient de vitesse apparent n'évolue pas dans cette gamme de contraintes, puis le gradient de vitesse décroît rapidement et atteint le niveau de la première région. La région où le gradient de vitesse apparent semble constant est la caractéristique de l'apparition de certaines instabilités d'écoulement, puisque le matériau ne peut s'écouler de manière homogène à différents gradients de vitesse pour une même contrainte. Nous pouvons supposer que ce phénomène est fortement lié à une localisation de la déformation au sein de l'entrefer [60, 31], nous ne pouvons cependant pas à ce stade avoir une explication complètement satisfaisante.

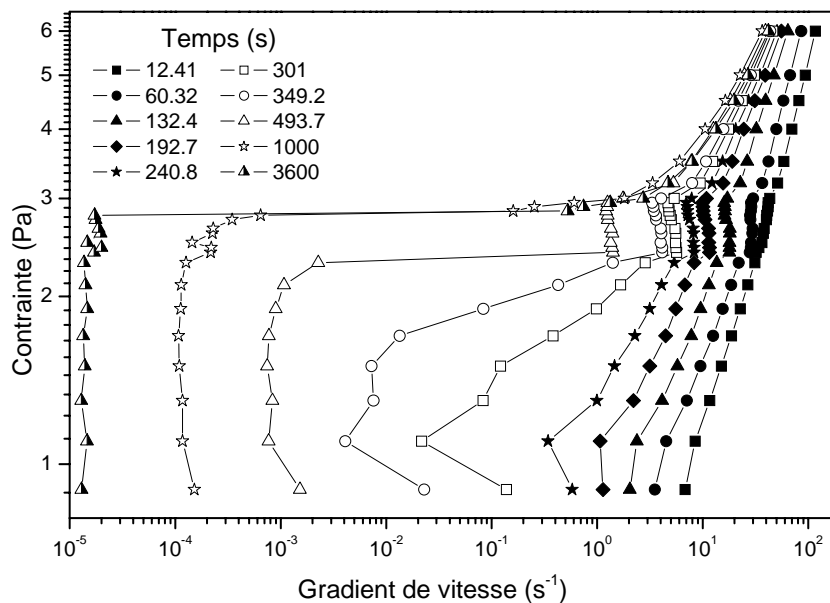


Figure 33-2 : Courbe d'écoulement apparente pour différents temps.

### 3.3.2 Vélométrie IRM

Les mesures par rhéométrie conventionnelle sont des mesures apparentes correspondant à la mesure moyennée le long du cylindre interne en rotation. Les fluides thixotropes ont un comportement rhéologique complexe qui dépend fortement de la distance à la paroi en rotation dans notre cas. Pour étudier plus avant le comportement de ce fluide, nous allons

réaliser des mesures de profils de vitesse par vélocimétrie IRM qui nous permettent d'obtenir des mesures locales dans l'entrefer d'une géométrie à cylindres coaxiaux.

i. Profils de vitesse et bandes de cisaillement

**Profils de vitesse**

Sur la figure 33-3 est présenté l'aspect typique de profils de vitesse successifs en fonction du temps pour une vitesse imposée de 8 tr/min. Ces mesures sont réalisées suivant le protocole décrit au chapitre 2.

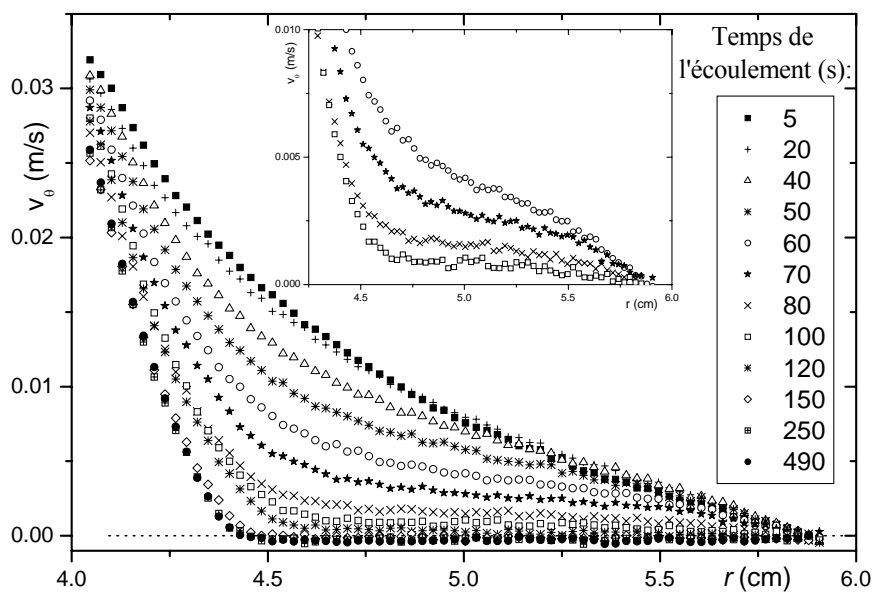


Figure 33-3 : Profils de vitesse à 8 tr/min. En insert, aspect de certains profils de vitesse à une plus petite échelle.

Durant une première période le fluide est complètement cisailé dans l'entrefer et les profils de vitesse sont les mêmes pendant une durée qui augmente avec la vitesse de rotation imposée. Le comportement rhéologique du fluide à ces temps est celui d'un simple fluide en loi de puissance : le profil de vitesse correspondant dans le cas d'un écoulement de Couette, i.e.  $v_{\theta}(r) \propto r(r_i^{-2/n} - r_e^{-2/n})$  où  $r$  est la distance depuis l'axe de rotation [26], peut être bien appliqué sur les données (Figure 33-4) avec  $n$  décroissant de 0.7 à 0.25 quand la vitesse décroît de 100 à 6 tr/min. Ces valeurs semblent ne pas être en bon accord avec les valeurs de la loi de puissance issues des résultats en rhéométrie conventionnelle.

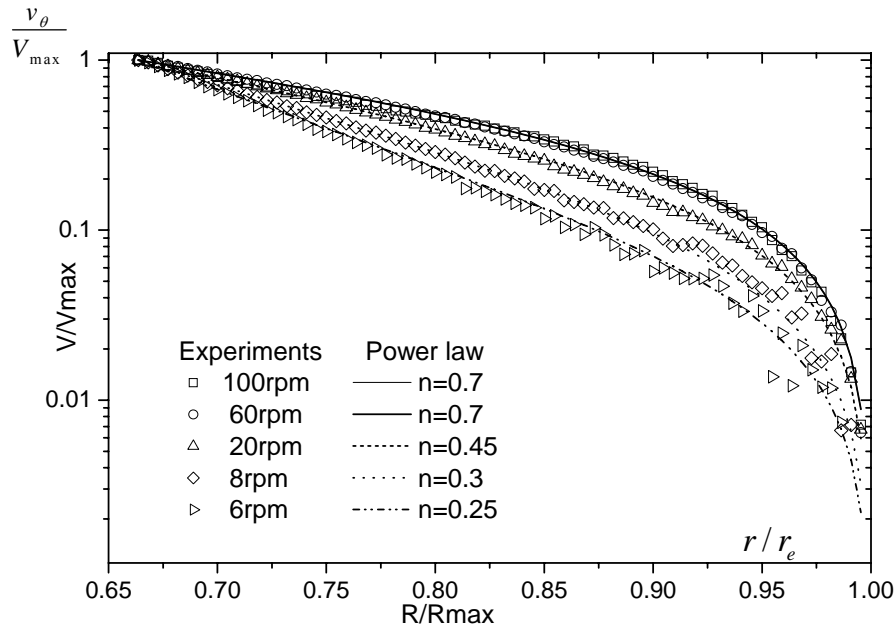


Figure 33-4 : Premiers profils de vitesse pour différentes vitesses de rotation imposées. Les lignes correspondent à une simple loi de puissance appliquée sur les données avec différents exposants  $n$ .

En fait, la gamme de gradient de vitesse observée en rhéométrie IRM pour une vitesse de rotation donnée est très restreinte, typiquement de l'ordre de  $\dot{\gamma}_0$  à  $4\dot{\gamma}_0$  avec  $\dot{\gamma}_0$  allant de  $0.6 \text{ s}^{-1}$  à  $10 \text{ s}^{-1}$  quand la vitesse de rotation augmente de 6 à 100 tr/min. Finalement, dans la gamme de gradients de vitesse couverte par les résultats en rhéométrie conventionnelle (entre  $6 \text{ s}^{-1}$  et  $40 \text{ s}^{-1}$ ) les exposants de la loi de puissance obtenus par les deux techniques (0.65 et 0.7) sont en relativement bon accord avec la courbe d'écoulement apparente initiale.

### Bandes de cisaillement

Dans une deuxième période, les profils de vitesse évoluent et atteignent leur forme à l'état stationnaire. Un effet particulier apparaît dans le régime transitoire, deux parties peuvent être distinguées sur les profils de vitesse (Figure 33-5) : Près du cylindre interne (région A), le profil de vitesse prend la forme correspondant à un fluide en loi de puissance mais, proche du cylindre externe, les vitesses mesurées décroissent en fonction du temps (région B). Le profil de vitesse dans cette région paraît pratiquement horizontal avec un niveau moyen tendant progressivement vers zéro. La pente plus petite dans la région B lorsque la contrainte varie peu dans l'entrefer (comme l'opposé de la distance au carré), indique que la viscosité dans la région B est plus grande que dans la région A. De plus, le fait que le niveau du plateau tende vers zéro démontre que la viscosité dans la région B augmente continûment et tend apparemment vers l'infini. Il y a donc une bifurcation de viscosité analogue à celle observée lors des fluages en rhéométrie conventionnelle.

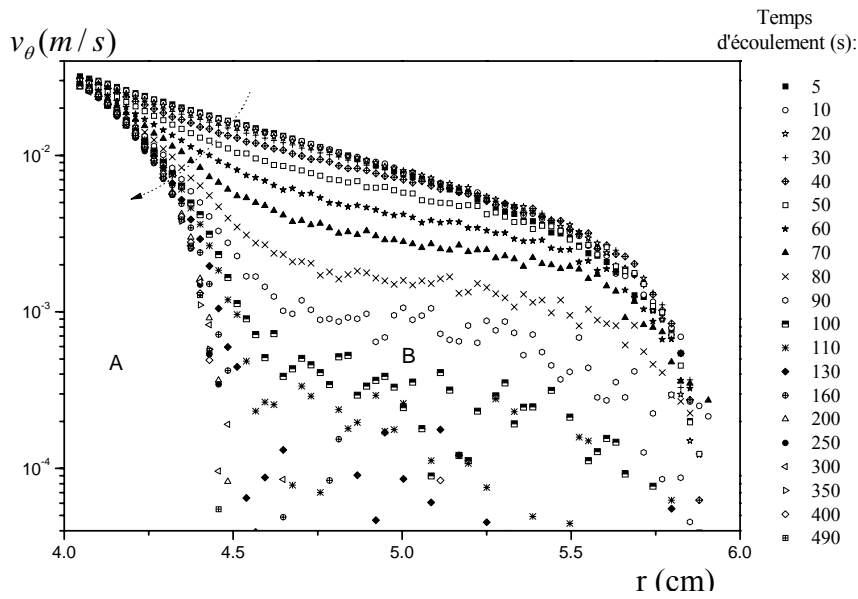


Figure 33-5 : Profils de vitesse de la figure 33-3 en échelle logarithmique.

Du fait de cet arrêt d'écoulement proche du cylindre externe, l'état stationnaire fait apparaître une région non cisailée dont la largeur augmente avec la vitesse de rotation imposée (Figure 33-6).

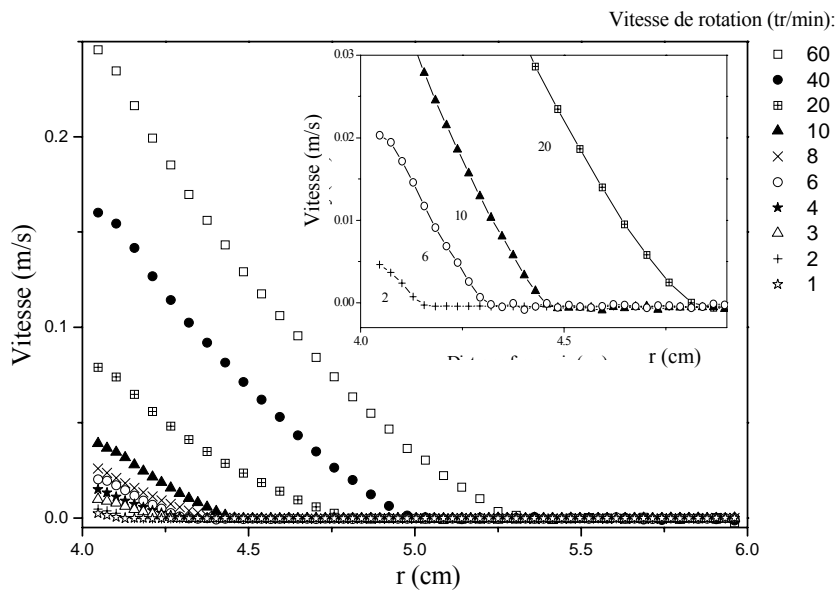


Figure 33-6 : Etat stationnaire apparent des profils de vitesse à différentes vitesse de rotation. En insert, aspect de certains profils à une plus petite échelle.

Ce comportement a des similarités avec celui d'un simple fluide à seuil. Cependant, à l'approche de la zone non cisailée, la pente du profil de vitesse est finie et de plus constante sur plusieurs millimètres (voir l'insert de la figure 33-6). Il semble que le gradient de vitesse apparent chute d'une valeur finie à zéro au niveau de l'interface entre les deux régions alors

que la contrainte continue de diminuer avec la distance à l'axe. Ce comportement a déjà été observé pour différents matériaux pâteux [24]. Plus précisément, la valeur des pentes correspondant à l'interface entre les deux régimes est proche pour différentes valeurs de vitesses de rotation imposées, ce qui tend à prouver que c'est un paramètre rhéologique intrinsèque au comportement du matériau. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus en fluage : on ne peut obtenir d'écoulement stable en dessous d'un gradient de vitesse critique ( $\dot{\gamma}_c$ ). La valeur de  $\dot{\gamma}_c$  apparaît fluctuante dans la gamme de gradients de vitesse [2.5 ; 7 s<sup>-1</sup>]. Ces variations peuvent être dues à des incertitudes sur notre procédure globale (préparation, mesures, etc.) laquelle est très difficile à estimer. Nous retiendrons cependant que la valeur moyenne de  $\dot{\gamma}_c$  (4.5 s<sup>-1</sup>) est plus grande que la valeur limite basse déduite à partir de l'analyse des fluages, i.e.  $\dot{\gamma}_c = 1.47 s^{-1}$ .

### Courbe maîtresse

Avant toute supposition concernant l'équation constitutive du fluide étudié, nous pouvons utiliser une procédure qui rend possible l'étude de la cohérence des données obtenues pour différentes vitesses de rotation [26]. En considérant que le fluide reste homogène, que les surfaces libres restent horizontales et que les effets de bord et d'inertie sont négligeables, le gradient de vitesse ( $\dot{\gamma}$ ) et la contrainte ( $\tau$ ) sont donnés par les équations 1.28 et 1.29.

Dans nos expériences, à chaque vitesse imposée correspond un rayon critique ( $r_c$ ) associé à la localisation de l'interface liquide-solide. A cette distance la pente du profil de vitesse correspond au gradient de vitesse effectif à une distance  $r$  (équation 1.28) avec  $\dot{\gamma}(r) = \partial v_\theta / \partial r - v_\theta / r^2$  et  $v_\theta(r_c) = 0$ . La contrainte correspondante est  $\tau_c$  et nous avons alors  $M = 2\pi H r_c^2 \tau_c$ . En utilisant cette expression, la contrainte à n'importe quelle distance peut être écrite comme  $\tau(r) = \tau_c (r_c / r)^2 = \tau_c / R = \tau(R)$ , où  $R = r / r_c$  est la distance adimensionnelle depuis l'axe. Dans ce type de représentation, puisque la contrainte critique est fixée, la distribution des contraintes ne change pas avec la vitesse de rotation imposée, seule la gamme couverte par la contrainte augmente comme  $r_c$  augmente avec la vitesse de rotation du cylindre interne. De plus, dans cette représentation, la distribution du gradient de vitesse ( $\dot{\gamma}(R)$ ) associée avec la distribution des contraintes via une unique équation constitutive du fluide cisailé doit aussi être similaires pour différentes vitesses imposées. Puisque cette distribution du gradient de vitesse est aussi reliée au profil de vitesse  $V(R) = v_\theta / r_c$  via  $\dot{\gamma}(R) = |R \partial(V/R) / \partial R|$ , nous déduisons que les différents profils de vitesse obtenus avec un seul matériau et exprimés sous la forme de  $V(R)$  doivent être similaires. C'est effectivement ce qui apparaît de nos données expérimentales (Figure 33-7) après une remise à l'échelle en utilisant les valeurs de  $r_c$  estimées à partir de la localisation des ruptures de pente sur la figure 41-6 : tous les profils de vitesses tombent le long d'une courbe maîtresse, excepté les profils de vitesse pour des vitesses de rotation supérieures à 40 tr/min.

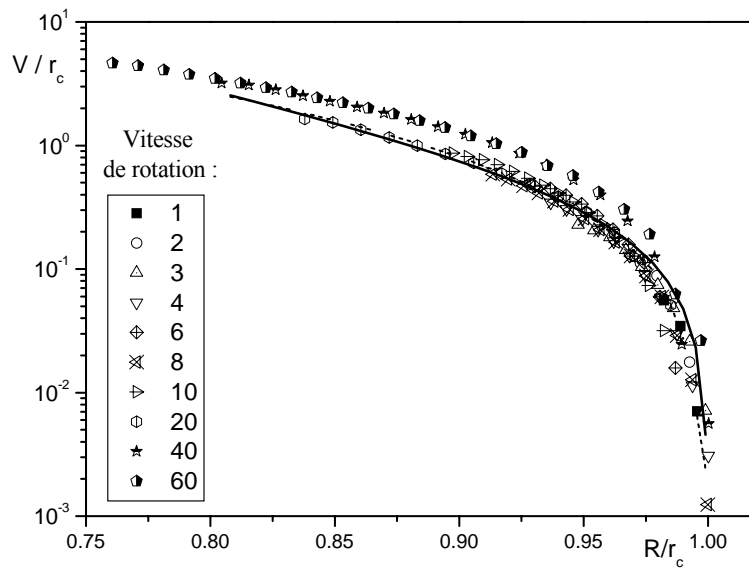


Figure 33-7 : Etat stationnaire des profils de vitesse représenté en terme de vitesse adimensionnée par la distance critique ( $r_c$ ) correspondant à l'interface liquide solide comme une fonction de la distance adimensionnée par  $r_c$ . En ligne continue est représenté le fit par la loi de puissance (équation 4.12) et en pointillés le fit par le modèle thixotropique dans le régime permanent.

### Instabilités et temps de repos

Pour les mesures réalisées à des vitesses imposées supérieures à 30tr/min, et dans le cadre d'un écoulement de Couette dans un entrefer large, nous avons calculé la valeur du nombre de Taylor-Couette critique ( $T_{ac}$ ) pour lequel les instabilités du même nom peuvent apparaître (voir chapitre 1). Nous prenons ici la valeur locale de la viscosité calculée à partir de la valeur du gradient de vitesse local et de la contrainte correspondante en rhéométrie conventionnelle. Pour une vitesse de rotation supérieure à 40 tr/min, les valeurs de  $T_a$  obtenues près du cylindre interne sont plus grandes que la valeur critique du nombre de Taylor-Couette. Cela veut dire que des instabilités d'écoulement de Taylor-Couette peuvent apparaître, donnant alors des vortex plus ou moins importants avec la même valeur de la vitesse de rotation.

Finalement nos résultats pour des vitesses de rotation imposées inférieures à 40 tr/min (pour lesquelles  $T_a < T_{ac}$ ) montrent toute la cohérence de notre hypothèse sur l'existence d'un rayon critique associé à une valeur de gradient de vitesse critique et à une contrainte critique, et donc l'existence d'un seul comportement rhéologique pour le fluide dans la région d'écoulement. Maintenant, la courbe maîtresse peut être comparée avec l'équation de la vitesse adimensionnelle pour un fluide en loi de puissance dans une géométrie de Couette :

$$V(R) = \frac{n}{2} \dot{\gamma}_c \left( R^{-2/n} - 1 \right) R \quad 3.21$$

avec  $n=0.21$  et  $\dot{\gamma}_c = 0.46s^{-1}$ .

Ces valeurs ne semblent pas complètement en accord avec la moyenne de la pente apparente de la courbe d'écoulement en échelle logarithmique dans cette gamme de gradients de vitesse comme obtenue par la rhéométrie conventionnelle (dernière courbe d'écoulement apparent à 3600s sur la figure 33-2). En fait, le domaine de validité de ce comportement de fluide à seuil est encore plutôt limité, la gamme de gradients de vitesse couverte par nos données dans ces expériences étant effectivement  $[4.6 ; 24.7s^{-1}]$ . D'autre part ceci suggère que l'équation constitutive complète est plus complexe qu'un simple comportement en loi de puissance. Nous avons également réalisé des expériences avec différents temps de repos avant d'imposer une vitesse de rotation constante. Les profils de vitesse résultants montrent les aspects qualitatifs décrits ci-dessus, mais le temps caractéristique auquel la transition entre le régime où le matériau est complètement cisailé et le régime stationnaire démarre semble décroître lorsque le temps de repos augmente (Figure 33-8).

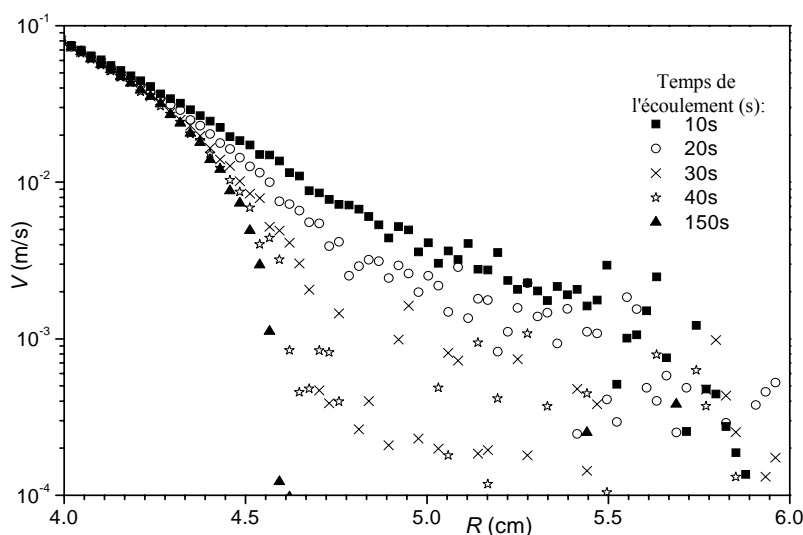


Figure 33-8 : Profils de vitesse mesurés pour une vitesse de rotation imposée de 20tr/min après un temps de repos de 600s.

## ii. Rhéogramme local

A partir des mesures de vitesses dans l'entrefer pour une vitesse de rotation de 8tr/min et du couple appliqué pour obtenir cette vitesse de rotation, nous sommes capable de calculer le gradient de vitesse local et la contrainte locale dans l'entrefer. Pour cela, nous utilisons les équations 1.28 et 1.29. Nous sommes alors en mesure de construire le rhéogramme local correspondant (Figure 33-9).

Nous retrouvons alors les comportements décrits lors de l'étude du régime transitoire à partir des profils de vitesse. En effet, nous observons que pour les premiers temps de l'écoulement le comportement du matériau correspond à celui d'un fluide en loi de puissance. Puisque, progressivement, les réarrangements internes prennent le pas sur le cisaillement imposé et le matériau se restructure, faisant apparaître un seuil d'écoulement. Cette partie correspond bien

au début de la localisation du cisaillement dans l'entrefer de la géométrie de Couette. Enfin au terme de la transition, le régime permanent fait apparaître un quasi plateau de contrainte i.e. variation de 0.3Pa pour une gamme de gradients de vitesse allant de 0.3 à 4 s<sup>-1</sup>. Nous remarquons également que pour les contraintes entre 3.3 et 3.7 Pa, les gradients de vitesse atteints augmentent au cours du temps. On retrouve ce phénomène sur les profils de vitesse puisque progressivement, durant le régime transitoire précédant la localisation finale du cisaillement dans l'entrefer, la pente de la partie cisailée s'accroît. Cette dernière étant reliée au gradient de vitesse local, il est donc normal d'observer une augmentation de celui-ci au cours du temps pour les plus hautes contraintes. Par contre, la diminution du gradient de vitesse apparent de la figure 33-2 ne peut s'expliquer que par un changement structurel.

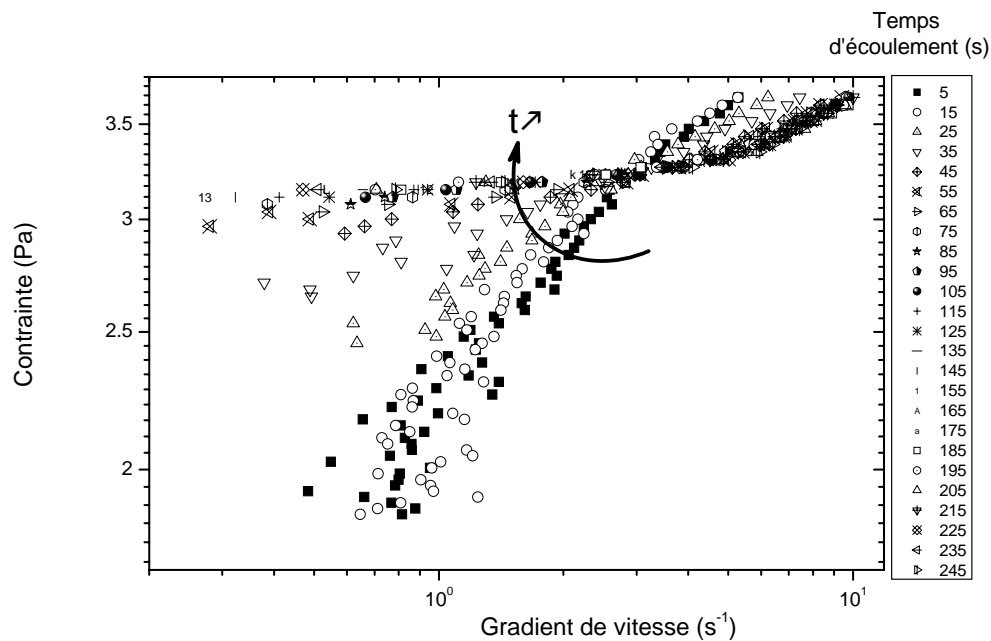


Figure 33-9 : Evolution temporelle du rhéogramme local construit à partir des profils de vitesse à 8tr/min.

### 3.2.3 Interprétation physique

Dans ce paragraphe nous allons considérer, comme nous le montre d'ailleurs l'ensemble des résultats présentés précédemment, qu'après un précisaillement ou une forte agitation le matériau a le comportement rhéologique d'un simple matériau en loi de puissance sur une gamme de gradients de vitesse incluant zéro, comme si il était déstructuré. Si la contrainte appliquée est plus faible que sa valeur critique, il commence à se restructurer après un certain temps augmentant avec le niveau de contrainte et sa viscosité apparente croît et tend progressivement vers l'infini. Si la contrainte appliquée est supérieure à la valeur critique, la déstructuration prend le pas sur la structuration et le matériau s'écoule. Pour tester cette idée, on peut comparer ces résultats expérimentaux aux prédictions du modèle thixotrope présenté au chapitre 1 qui, rappelons le, décrit le matériau en termes de sa viscosité apparente ( $\eta$ ) fonction de l'état de la structure du matériau contrôlé par un seul " paramètre de structure "  $\lambda$  [92] suivant les équations 1.32 et 1.33. A chaque instant, nous avons calculé numériquement



la valeur de ce paramètre suivant l'équation 1.33 puis celle de la viscosité suivant l'équation 1.32 pour toutes les positions dans l'entrefer suivant un pas d'espace de  $40\mu\text{m}$ . Nous avons alors réitérer le calcul au pas de temps suivant. Nous avons pris comme condition initiale un paramètre de structure  $\lambda = \lambda_0$  (matériau complètement déstructuré), une vitesse nulle à la paroi du cylindre externe, une vitesse imposée au niveau de la paroi du cylindre interne correspondante à la vitesse de rotation imposée et comme limite d'espace la taille de l'entrefer.

### i. Résultats

Ce modèle apparaît dans un premier temps capable de prédire les propriétés de l'état stationnaire de notre matériau (Figure 33-7) (la forme des profils de vitesse adimensionnés en écoulement de Couette peut en effet être prédite uniquement par la valeur du paramètre  $n$ , les autres paramètres ne contrôlant que la chute de la courbe à 1).

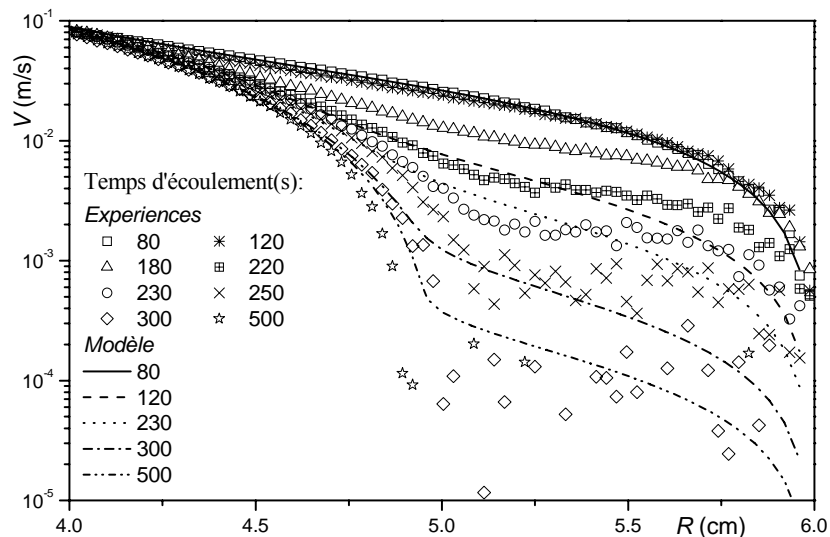


Figure 33-10 : Profils de vitesse en fonction du temps pour une vitesse de rotation imposée de 20tr/min. Les lignes continues et en pointillés correspondent au modèle thixotropique appliqué sur les données (voir texte).

De ce fit nous déduisons la valeur de  $n = 1.043$ . Alors, nous pouvons comparer ces prédictions avec nos données dans le régime transitoire. Un exemple est donné sur la figure 33-10 sur laquelle nous avons fait correspondre au mieux les valeurs de  $\theta$  et  $\alpha$  ( $\theta = 0.45s$  et  $\alpha = 0.15$ ). Nous pouvons remarquer que bien que les temps expérimentaux ne sont pas quantitativement prédits par le modèle, il est toutefois remarquable de noter que ce dernier reproduit effectivement le développement du pseudo-plateau près du cylindre externe observé expérimentalement. Le modèle est par contre incapable de prédire la décroissance de l'épaisseur cisailée dans le régime permanent quand le temps de repos est significatif, i.e. lorsque les effets de structuration ont évolué au repos de façon assez conséquente (Figure 33-11).

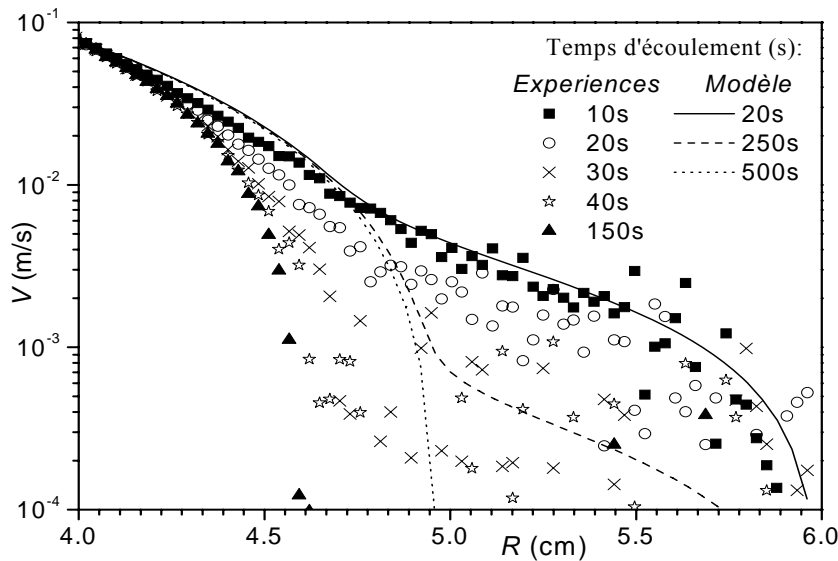


Figure 33-11 : Profils de vitesse en fonction du temps pour une vitesse de rotation imposée de 20 tr/min et un temps de repos de 600s. Les lignes continue et en pointillés correspondent au modèle thixotrope fitté sur les données.

L'utilisation de ce modèle, d'un point de vue global, décrit remarquablement les tendances rhéologiques principales de notre système, mais, du fait de sa simplicité, il est incapable de décrire certaines caractéristiques en détail.

## ii. Caractéristiques détaillées de l'écoulement

Nous allons maintenant examiner les caractéristiques détaillées de l'écoulement de ce matériau et discuter de ses origines physiques. En premier lieu, on peut remarquer que le comportement initial (en loi de puissance) au dessus d'une certaine gamme de contraintes après un précisaillement indique que le matériau est dans un état déstructuré et qu'il a donc perdu temporairement son caractère de fluide à seuil. La longue durée de la période initiale en loi de puissance indique que la restructuration est un processus associé à des réarrangements structuraux qui prennent place après des temps assez longs.

Au dessus d'une contrainte critique, le matériau subit une structuration croissante prouvée par l'augmentation de la viscosité apparente mais il continue de s'écouler. En dessous de cette contrainte critique, le matériau se restructure aussi mais mène à un arrêt complet du matériau. En fait un effet particulier apparaît durant cette période : lorsque le matériau s'arrête progressivement dans la région B, des fluctuations de vitesses, plus grandes que l'incertitude de mesure de l'IRM ( $10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ), se développent. Ceci implique que la vitesse peut être en certains points plus élevée alors que la contrainte est plus petite (distance à l'axe plus grande), une situation qui ne peut apparaître dans un fluide que dans le cas d'instabilité d'écoulement.

Un autre effet original peut être observé à partir des profils de vitesse en échelle linéaire (voir figure 33-3). La pente du profil de vitesse apparaît comme étant plus petite dans la région B, dans un premier temps, que la pente près du cylindre externe. Cela veut dire que le gradient de vitesse local (indirectement relié à la pente du profil de vitesse) pour de tels écoulements transitoires augmente d'une façon monotone alors que la contrainte décroît continûment du cylindre interne au cylindre externe. C'est en fait ce que tend à confirmer notre description de l'état du matériau dans la région B, comparé à un solide fragile : il se comporte comme une matière granulaire qui peut avoir un comportement le long d'une paroi solide très différent du comportement de l'ensemble. En pratique, ceci explique la localisation transitoire du cisaillement que peut développer le matériau le long du cylindre externe même si ce dernier est rugueux et si le reste du matériau s'écoule. De tels effets expliquent donc la forme des courbes dans le régime transitoire (voir figure 33-3) : En dessous de 2.4 Pa, le matériau se restructure complètement et il n'y a pas de possibilité de localisation du cisaillement le long des parois ; Entre 2.4 et 2.82 Pa, il y a une localisation transitoire le long de la paroi externe lorsque l'ensemble du matériau se restructure dans sa majeure partie et également peut être près de la paroi.

### 3.4 Conclusion

Nous pouvons donc conclure ici que le régime solide du matériau réel est marqué par une structuration au repos induisant des élévations significatives de la contrainte seuil du matériau. En utilisant un modèle simple de thixotropie, nous avons montré qu'il est possible de prédire la pression de redémarrage pour une boue de forage à l'huile. A partir de ce modèle nous montrons bien que le comportement du matériau est confronté à une compétition entre structuration au repos (vieillissement) et déstructuration sous cisaillement (rajeunissement). Au repos le vieillissement induit des changements structurels qu'il est nécessaire de prendre en compte lorsque l'on veut prédire par exemple la pression de redémarrage du fluide structuré, ce qui est une partie importante de notre problématique.

L'étude de la transition liquide / solide au sein du matériau réel montre qu'à partir de fluages systématiques combinés avec des mesures de vélocimétrie par IRM, il apparaît, lorsque le fluide s'écoule, un gradient de vitesse critique marquant l'effet de bifurcation de viscosité obtenu lors des fluages : En dessous d'une contrainte critique le fluide s'arrête progressivement alors qu'au dessus il continue de s'écouler à un gradient de vitesse supérieur à une valeur finie, comme démontré par les fluages et la rupture de pente visualisée sur les profils de vitesse délimitant l'interface liquide/solide. Le comportement thixotrope de ce matériau peut être bien représenté par un modèle thixotrope très simple. De plus, nous avons vu en examinant plus particulièrement les données issues de vélocimétrie IRM, que dans la région B où la viscosité augmente, le matériau se transforme lentement en un solide fragile qui conduit à l'arrêt total de l'écoulement. Ce matériau fragile est également capable de développer une localisation transitoire du cisaillement près de la paroi externe (rugueuse), qui pourrait être à l'origine de la forme particulière des profils de vitesse et surtout de la particularité de la courbe d'écoulement apparente (la partie verticale de gradient de vitesse constant, figure 33-2). Nous pouvons sans trop de difficultés dire que cet effet est dû à la fragilité de la structure formée. Concernant la sédimentation dynamique des agents alourdissant, l'étude rhéologique sur ce matériau réel nous donne de précieuses informations, en particulier concernant le temps d'apparition de la bifurcation de viscosité. Cette dernière pourrait en effet gouverner l'occurrence de la sédimentation aux très faibles cisaillements. Plus précisément, la sédimentation pourrait apparaître si la partie de l'écoulement correspondant à un fluide en loi de puissance est suffisamment étendue.



## Chapitre 4

### Matériaux modèles

Dans le but de mieux comprendre l'origine du comportement rhéologique de la boue de forage, et particulièrement l'origine des effets thixotropes, nous avons formulé un matériau modèle sur la base de la formulation du fluide de forage réel. Au-delà des considérations rhéologiques liées à nos problématiques, nous voulons ici généraliser notre étude au cas des fluides thixotropes. Dans ce cadre, nous avons tout d'abord cherché à définir une formulation stable nous permettant de retrouver puis de décrire les effets thixotropes de la boue de forage. Puis nous avons poursuivi par une étude de la structuration dans le régime solide, de la transition liquide / solide et enfin du régime liquide du matériau.

#### 4.1 Rhéologie exploratoire des systèmes modèles

Dans le but de définir une formulation stable pour l'étude de nos systèmes modèles, nous avons étudié dans un premier temps les propriétés rhéologiques d'émulsions inverses mélangées à des particules d'argile organophile. Puis nous avons fait varier les concentrations des différents constituants (rapport eau/huile, argile et surfactant) pour déterminer les concentrations où le matériau modèle présenterait le comportement rhéologique recherché dans une large gamme de concentration en gouttelettes et dans des conditions optimales de stabilité (faible sédimentation) et de reproductibilité des matériaux (protocole identique pour tout les matériaux modèles, taille de goutte de l'ordre du micromètre).

##### 4.1.1 Propriétés rhéologiques des systèmes modèles

Pour cela, nous avons formulé un premier fluide modèle ayant une concentration en phase dispersée de 30%, une concentration en argile de 2% et une concentration en surfactant de 1%. Nous avons alors utilisé le protocole de formulation défini au chapitre 2.

Ce fluide a alors été testé en rhéométrie conventionnelle (rhéomètre Bohlin CVOR200) en réalisant des séries de fluages suivant un protocole défini (voir chapitre 2). On a alors regardé l'évolution de la viscosité apparente au cours du temps pour différentes contraintes appliquées (Figure 41-1).

Sur la figure 41-1, nous observons que le comportement rhéologique est différent suivant la contrainte imposée. Comme pour le matériau réel, nous obtenons une bifurcation de viscosité. Lorsque l'on applique une contrainte inférieure à une contrainte critique, la viscosité augmente de plusieurs décades mais le matériau continue de s'écouler sur le temps expérimental considéré, alors que pour une contrainte appliquée supérieur à la valeur critique,

la viscosité temps vers une valeur finie dépendante du niveau de contrainte imposée, le matériau s'écoule en régime permanent.

Ici, nous retrouvons donc dans un premier temps une partie du comportement rhéologique des fluides de forage à base d'huile, sous la forme de propriétés thixotropes. Nous pouvons alors affirmer que notre matériau modèle peut, moyennant quelques précisions sur la formulation, représenter le comportement rhéologique des systèmes plus complexes que sont les boues de forage à l'huile.

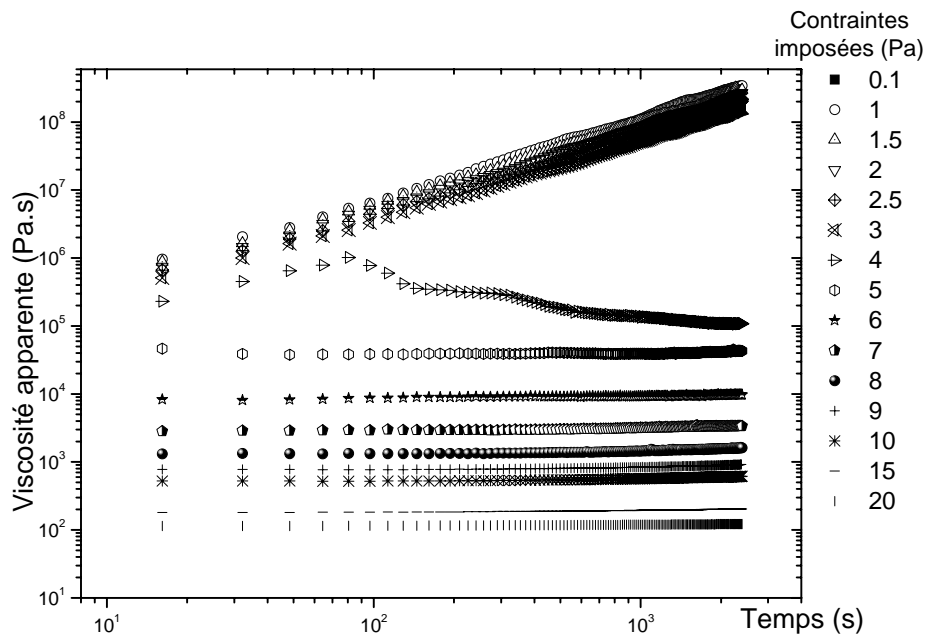


Figure 41-1 : Evolution de la viscosité apparente sur 2400s pour différentes contraintes imposées.

On peut cependant remarquer que même si le comportement du fluide modèle a des propriétés thixotropes similaires au matériau réel, il reste différent au niveau notamment de la cinétique de la bifurcation et également au niveau des premiers instants de l'écoulement. En effet, nous pouvons voir que la bifurcation intervient pour une contrainte critique entre 4 et 5 Pa et après environ 100s d'écoulement. Pour le matériau réel la contrainte critique était inférieure à 2.85Pa et la bifurcation démarrait après une phase d'écoulement de 300s où le fluide se comportait comme un simple fluide en loi de puissance. Nous pouvons cependant nous intéresser à l'existence d'un gradient de vitesse critique, ce que nous souhaitons également obtenir par cette formulation. Nous regardons alors l'évolution temporelle du rhéogramme apparent reconstruit à partir des mesures en fluages en prenant à différents temps et pour les différentes contraintes imposées les gradients de vitesse correspondant (Figure 41-2).

Sur cette figure on peut tout d'abord voir que l'on ne retrouve pas le comportement en loi de puissance pour les premiers instants de l'écoulement. Le comportement rhéologique est tout de suite marqué par une rupture de pente sur la courbe d'écoulement à 16s. Au cours du temps, ce phénomène s'accroît et on identifie alors un gradient de vitesse critique pour de très faibles cisaillements.

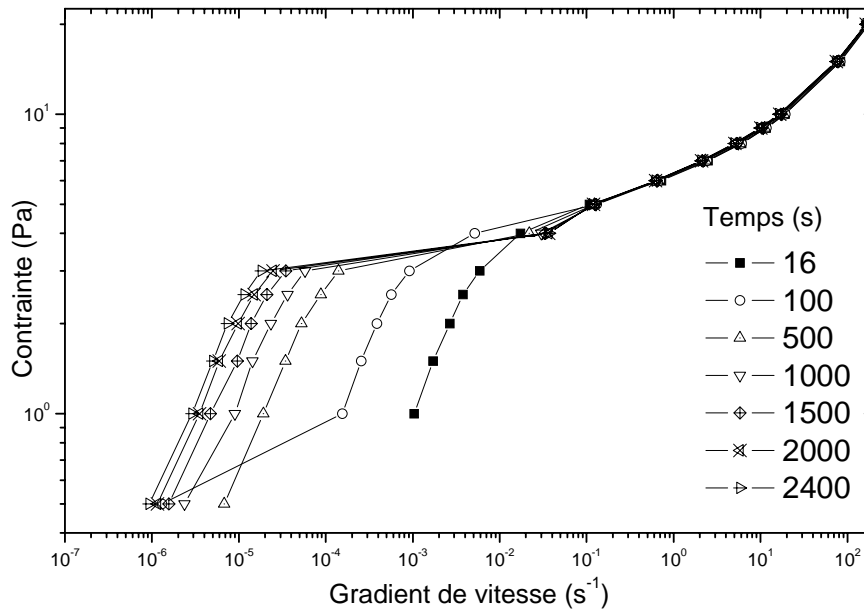


Figure 41-2 : Evolution temporelle du rhéogramme apparent pour le système modèle avec  $\phi = 30\%$ . Données issues de la figure 41-1.

La formulation simplifiée ne représente donc pas de manière exacte tous les phénomènes identifiés et étudiés pour le matériau réel mais possède les principales caractéristiques rhéologiques pour notre étude : seuil d'écoulement, bifurcation de viscosité (thixotropie).

#### 4.1.2 Influence de la fraction volumique en phase dispersée

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la concentration en gouttelettes sur les propriétés rhéologiques globales des systèmes modèles. Pour cela, nous formulons un matériau ayant des concentrations en argile et en surfactant identiques au matériau précédent mais nous augmentons la fraction volumique en phase dispersée jusqu'à 60%. Nous réalisons des mesures identiques en fluage et nous regardons la viscosité apparente au cours du temps pour différentes contraintes appliquées (Figure 41-3).

Nous retrouvons le même comportement rhéologique global avec une bifurcation de viscosité cependant moins marquée. On peut noter que la contrainte critique du matériau a augmenté passant de 4.5 à 11 Pa. La bifurcation de viscosité débute ici à un temps supérieur de 900s au temps du système modèle avec 30% de gouttes (100s), les propriétés thixotropes ont donc été modifiées par l'ajout de gouttelettes.



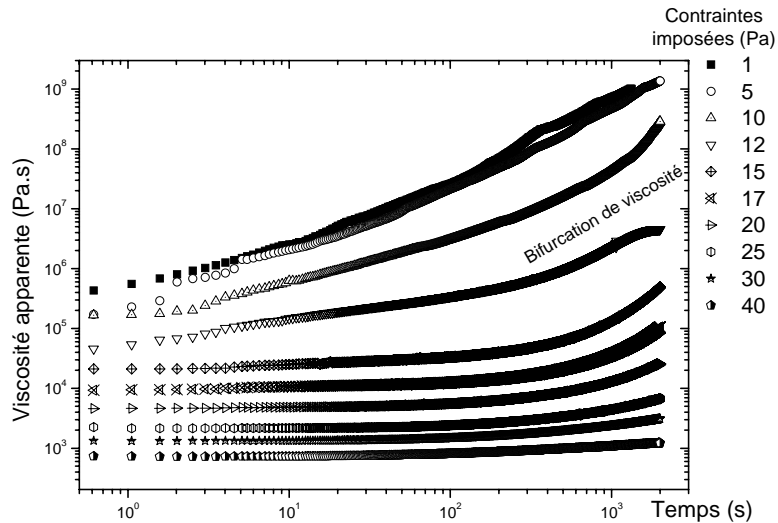


Figure 41-3 : Evolution temporelle de la viscosité apparente pour différentes contraintes appliquées sur le système avec  $\phi = 60\%$ .

Les courbes d'écoulement apparentes (figure 41-4) sont également différentes. Aux hauts gradients de vitesse on ne retrouve pas le comportement unique que nous avons sur la figure 41-2 pour le système avec une fraction volumique en phase dispersée de 30%. Nous observons également l'existence d'un gradient de vitesse critique pour cette concentration.

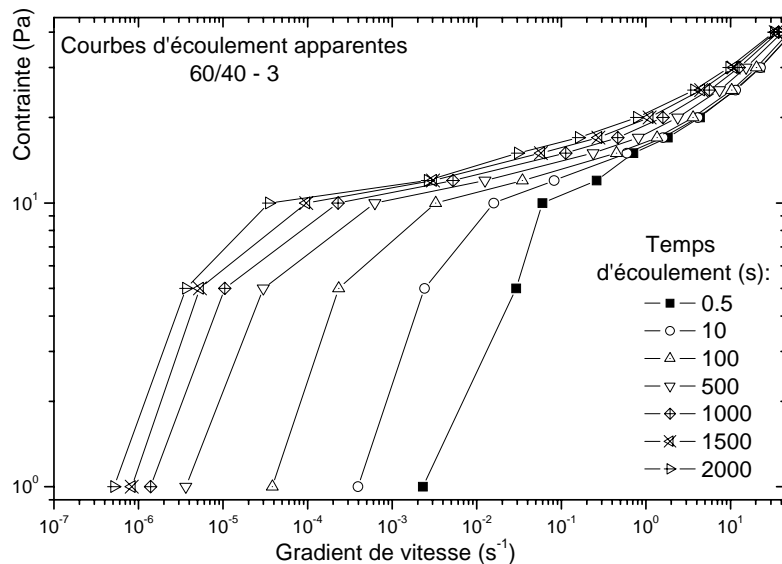


Figure 41-4 : Evolution temporelle du rhéogramme apparent pour le système avec  $\phi = 60\%$ . Données issues de la figure 41-3.

Il faut cependant garder à l'esprit que nous réalisons ici des mesures apparentes qui ne reflètent pas la probable complexité de l'écoulement dans la géométrie de Couette à cylindres

coaxiaux. Nous savons ici que les propriétés thixotropes sont modifiées lorsque l'on augmente le nombre de gouttes dispersées dans le système.

#### 4.1.3 Influence de la concentration en argile

Nous allons étudier l'influence de la concentration en argile dans la phase continue sur les propriétés rhéologiques des fluides modèles.

Nous réalisons des expériences similaires que précédentes (fluages) sur deux systèmes dont les fractions volumiques en gouttelettes et en surfactant sont fixes, mais avec une fraction volumique en argile qui varie de 2% (Figure 41-5 a.) à 3% (Figure 41-5 c.).

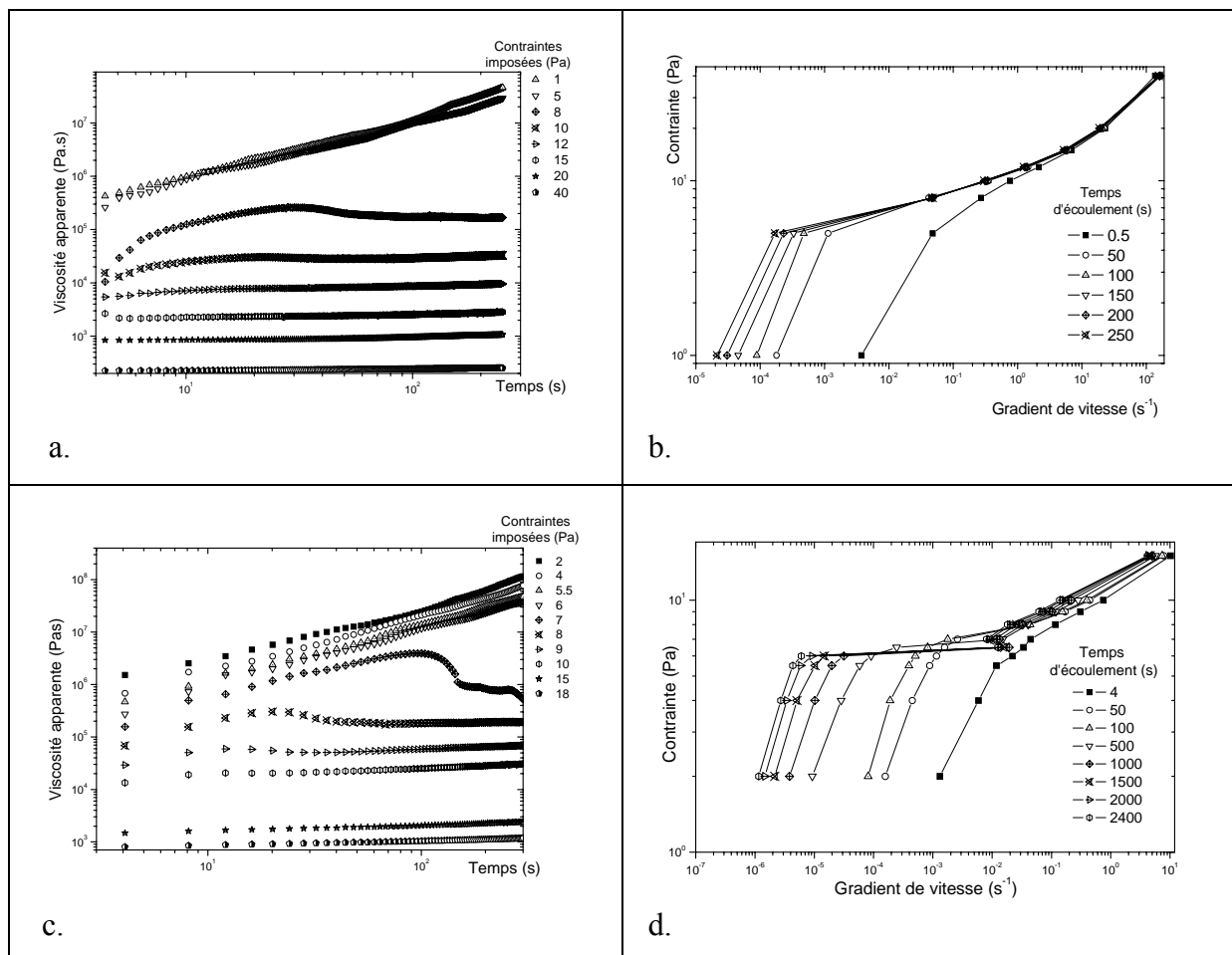


Figure 41-5 : Viscosité apparente en fonction du temps pour différentes contraintes imposées et différents systèmes de concentration en phase dispersée  $\phi = 50\%$ , a. avec 2% d'argile, c. avec 3% d'argile. Evolution de la courbe d'écoulement apparente issue des fluages, b. avec 2% d'argile, d. avec 3% d'argile.

La modification de la concentration en argile ne modifie pas intrinsèquement le comportement rhéologique du fluide. Nous pouvons noter cependant que la bifurcation de viscosité intervient plus tard pour le matériau le plus chargé en particules argileuses (Figure 41-5 a. et c.). Les rhéogrammes apparents ont également le même aspect. La rupture de pente se situe à un niveau similaire mais le comportement aux hauts gradients de vitesse semble

différent. Aux hauts gradients de vitesse ( $\dot{\gamma} \geq 1s^{-1}$ ), la courbe d'écoulement apparente du matériau avec 2% d'argile organophile a un comportement identique durant toute l'expérience (Figure 41-5 b.), alors que pour la concentration plus élevée (3%), la courbe d'écoulement apparent du matériau semble se décaler vers les faibles gradients de vitesse. Ce dernier point a été observé sur la figure 33-2 pour le matériau réel.

D'une manière générale, on peut supposer que si les particules d'argiles interagissent avec les gouttes de l'émulsion inverse (voir chapitre 6), elles sont en excès par rapport aux gouttes pour des concentrations relativement faibles (inférieures à 0.5% du volume d'huile) du fait de leur rapport de forme (voir chapitre 2). Du coup, il est logique de ne pas voir de grande modification entre les deux concentrations testées ici (1 et 3% d'argile par rapport au volume d'huile). De la même manière, lorsque l'on fait varier la fraction volumique en gouttelettes, pour des gouttes de dimensions identiques, dans la phase continue contenant un excès d'argile pouvant interagir, le nombre de ces particules libres dans l'huile va diminuer quand la concentration en phase dispersée va augmenter et inversement.

Il nous faut donc une concentration minimum permettant d'avoir à peu près le même nombre d'interactions entre gouttes lorsque le nombre de celles-ci augmente. Ce qui nous permettrait d'étudier l'influence de la concentration en gouttes sur les propriétés thixotropes par exemple.

Ici, il nous semble raisonnable de fixer la concentration en argile à 3% du volume d'huile pour étudier plus en avant les propriétés thixotropes de ces fluides en lien avec notre problématique.

#### 4.1.4 Influence de la concentration en surfactant

La concentration en surfactant influence peu la rhéologie des systèmes modèles si elle n'est pas excessive. Elle joue par contre un grand rôle sur la stabilité de l'émulsion mais également sur les interactions particules d'argile organophile / gouttes (voir chapitre 6).

Comme pour la concentration en argile nous avons tout intérêt à fixer la concentration en surfactant à une valeur assez élevée pour pouvoir formuler des émulsions concentrées jusqu'à 70% en phase dispersée avec un rayon de gouttes de l'ordre du micromètre. Nous choisissons alors de fixer la concentration en surfactant à 2% du volume d'huile formulé.

#### 4.1.5 Bilan formulation

Dans un premier temps, nous avons vu que la formulation simplifiée que nous proposons permet d'obtenir les propriétés thixotropes intrinsèques de la boue de forage pétrolier étudiée dans le chapitre précédent. Nous observons une bifurcation de viscosité autour d'une contrainte critique à laquelle nous associons un gradient de vitesse critique relevé lors de la construction des rhéogrammes apparents. L'étude de l'effet des différents constituants de nos matériaux modèles préliminaires montre qu'il est raisonnable de fixer la concentration en argile et en surfactant respectivement à 3% et 2% du volume d'huile dans le matériau.

Dans la suite, nous étudierons donc des systèmes modèles ayant une phase continue avec des molécules de surfactant et des particules d'argile en excès avant ajout de la phase dispersée (voir le protocole de formulation au chapitre 2), ce qui nous permet de faire varier la fraction volumique en phase dispersée entre 10% et 70%. Au-delà de ces valeurs le protocole de formulation ne peut être validé les appareils ne le permettant pas et la taille des gouttes pourrait alors être complètement modifiée.

## 4.2 Régime solide

Maintenant que nous avons fixé nos formulations dans les termes décrits au chapitre 2, nous commençons à étudier nos systèmes modèles dans le régime solide en mesurant leur module élastique sous déformation et fréquence constante.

### 4.2.1 Elasticité du matériau

Après avoir précisailé le système modèle étudié, nous appliquons une déformation et une fréquence constante de valeur respective égale à 1% et 1Hz. Nous mesurons alors l'évolution du module élastique au cours du temps pour nos systèmes modèles à différentes fractions volumiques en gouttelettes. Le protocole est décrit au chapitre 2.

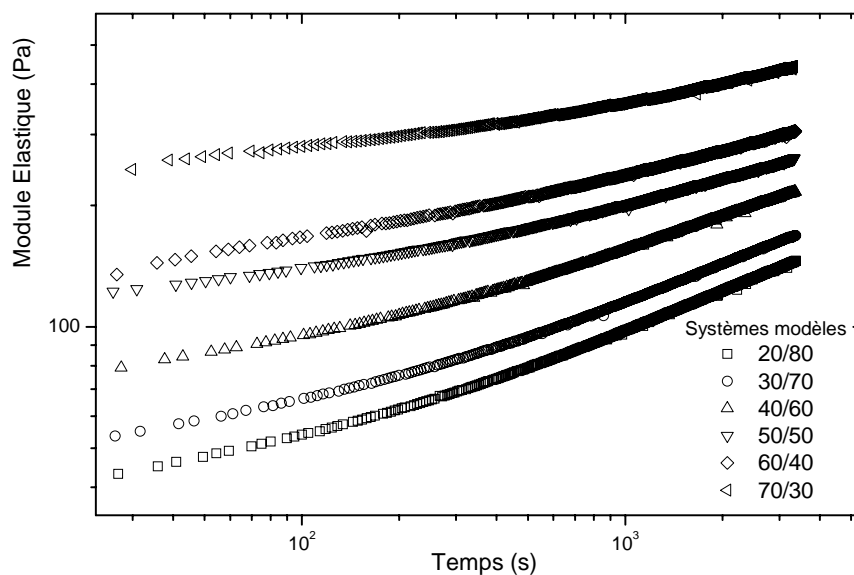


Figure 42-1 : Evolution temporelle du module élastique pour les différentes concentrations en gouttelettes.

La figure 42-2 montre le résultat des mesures effectuées pour les différentes fractions volumiques formulées. Le module élastique de chaque matériau augmente avec le temps, ce qui est comme nous l'avons vu précédemment la marque des effets thixotropes et donc de l'évolution de la structure au cours du temps dans le domaine solide. Un autre fait remarquable est l'augmentation de la valeur initiale de  $G'$  avec  $\phi$ . Nous observons donc une

augmentation des propriétés mécaniques. Ces courbes indiquent donc que la structure des différents matériaux étudiés évolue avec la fraction volumique en phase dispersée : plus il y a de gouttelettes de saumure dans la phase dispersée, plus la structure est mécaniquement rigide. Ce qui est le signe qu'elle devient de plus en plus complexe (voir chapitre 6).

#### 4.2.2 Effet de l'argile

Pour regarder l'influence de l'argile sur les propriétés mécaniques, nous comparons les modules élastiques de l'émulsion concentrée à 70% avec et sans argile. Nous appliquons le protocole décrit au chapitre 2 sur nos deux matériaux et nous normalisons nos mesures par leurs valeurs respectives à 40s.

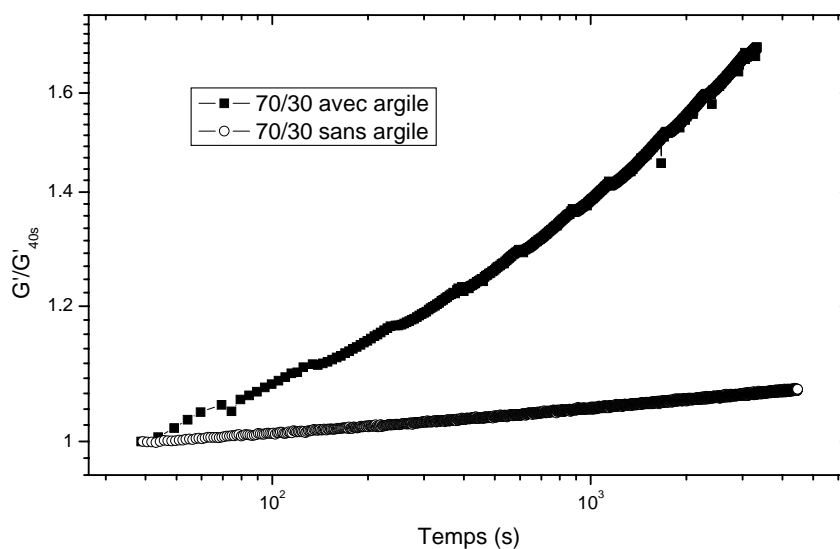


Figure 42-2 : Modules élastiques normalisés par leur valeurs à 40s pour une émulsion 70/30 avec et sans argile organophile.

La figure 42-2 montre le résultat de l'application d'une déformation et d'une fréquence identiques suivant le même protocole pour nos deux matériaux. Nous pouvons voir que les variations de module élastique sont différentes suivant le matériau. En effet, nous mesurons une élévation de  $G'$  d'environ 7% pour l'émulsion sans argile, alors que le module élastique de l'émulsion avec argile augmente de 76% sur le même temps. Ce résultat met en évidence que l'argile induit des modifications structurelles qui augmentent les propriétés mécaniques. Nous discutons plus en détails de ce résultat au chapitre 6.

#### 4.2.3 Généralisation et temps caractéristique

Les courbes de la figure 42-1 présentent des évolutions similaires avec  $\phi$ . Nous proposons maintenant une remise à l'échelle dans le but de déterminer si le comportement rhéologique observé pour une formulation peut être généralisé à toutes les autres.

Nous avons vu que le module élastique augmentait avec la fraction volumique en phase dispersée. Nous essayons une simple remise à l'échelle suivant l'évolution des propriétés mécaniques initiales avec  $G'(t,\phi)/G'_0(\phi)=f(t)$ , et  $G'_0(\phi)$ , la valeur initiale du module élastique.

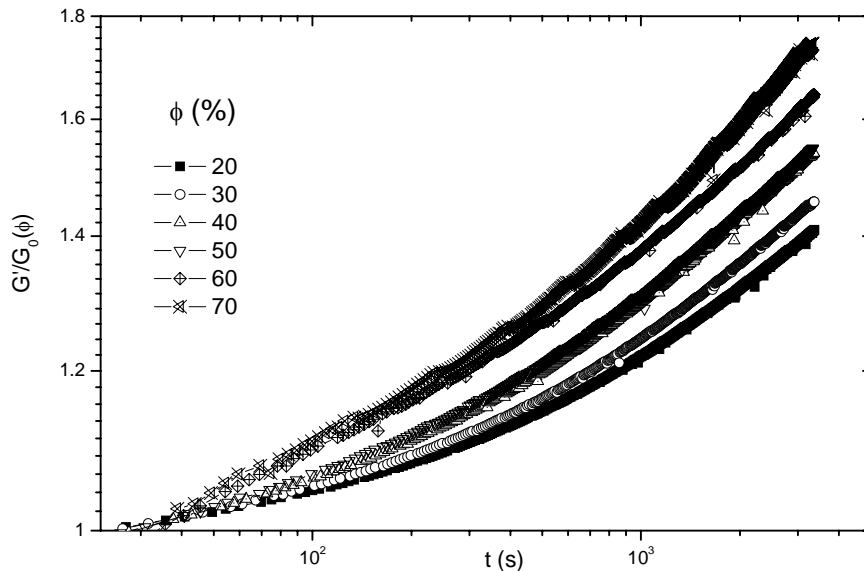


Figure 42-3 : Evolution des modules élastiques pour différents  $\phi$  après remise à l'échelle par leurs valeurs initiales respectives.

La figure 42-3 montre le résultat de cette remise à l'échelle. Nous constatons que cette dernière ne permet pas d'obtenir une courbe maîtresse, les courbes restent bien distinctes. Nous voyons ici que les propriétés mécaniques ne sont pas les seules à être modifiées. En effet, la cinétique d'évolution de la structuration est également modifiée par la présence de plus en plus de gouttelettes dans le système. Ceci semble tout à fait concorder avec une hypothèse de modification de la structure par les particules d'argiles et les gouttelettes. En effet d'après notre formulation, nous intégrons de plus en plus de gouttes dans une suspension identique pour toutes les formulations. La cinétique de cette modification structurale est donc modifiée par l'ajout de nouvelles configurations structurales, sous la forme de gouttelettes.

Nous reprenons alors notre mise à l'échelle en incluant un paramètre supplémentaire pour prendre en compte les effets temporels. Nous introduisons  $\theta(\phi)$  tel que :

$$\frac{G'(t,\phi)}{G'_0(\phi)} = f\left(\frac{t}{\theta(\phi)}\right) \quad 4.10$$

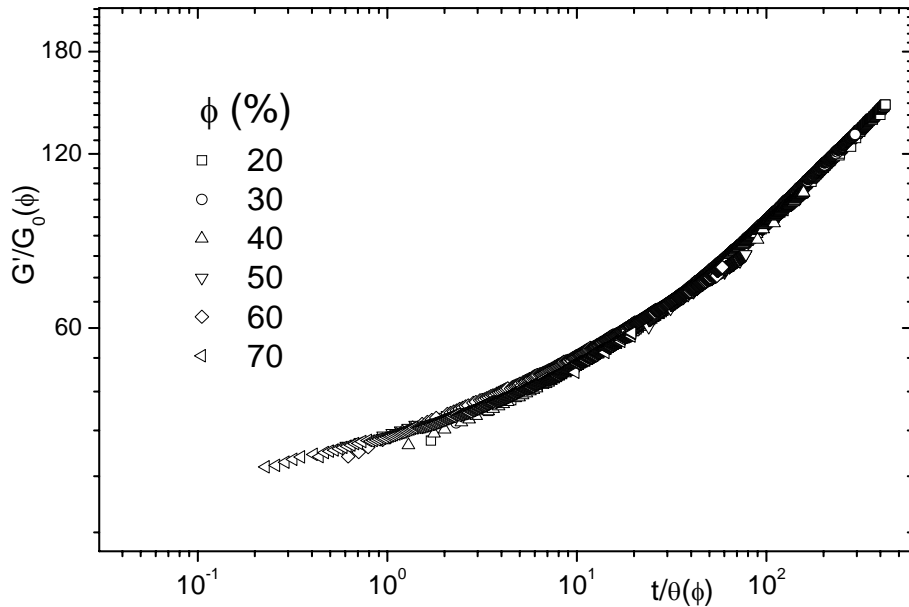


Figure 42-4 : Courbe maîtresse obtenue en utilisant l'équation 3.23.

Nous obtenons maintenant, sur la figure 42-4, une courbe maîtresse avec un bon recouvrement entre les différentes courbes expérimentales. Cette courbe maîtresse généralise le comportement de toutes nos formulations et  $t/\theta(\phi)$  représente l'état structurel de notre matériau au temps  $t$ . On peut voir ici que le matériau le plus concentré ( $\phi = 70\%$ ) se structure plus lentement que les matériaux de plus faibles concentrations. A  $t/\theta(\phi) = 10$  correspond un état structurel identique pour toutes nos formulations. On remarque alors que le temps nécessaire à l'émulsion la plus concentrée pour atteindre cet état est beaucoup plus grand que celui de l'émulsion la moins concentrée. La structuration est beaucoup plus lente dans le cas des émulsions les plus concentrées que pour les fluides à faibles  $\phi$ . Ceci peut s'expliquer par le fait que plus la fraction volumique en phase dispersée est grande, moins les particules d'argile vont interagir dans le matériau et pouvoir modifier de cette façon la structure interne. La structuration est alors ralentie lorsque  $\phi$  augmente.

#### 4.2.4 Discussion

Nous avons vu que les temps de structuration étaient fonction de  $\phi$  et que l'état structurel de chaque matériau pouvait être représenté par  $t/\theta(\phi)$ . On peut alors considérer  $\theta(\phi)$  comme un temps caractéristique de structuration au repos. En traçant les évolutions des deux paramètres de remise à l'échelle par rapport à la fraction volumique en gouttelettes, nous pouvons montrer que le paramètre le plus pertinent pour décrire le régime solide est ce temps caractéristique de structuration au repos (Figure 42-5).

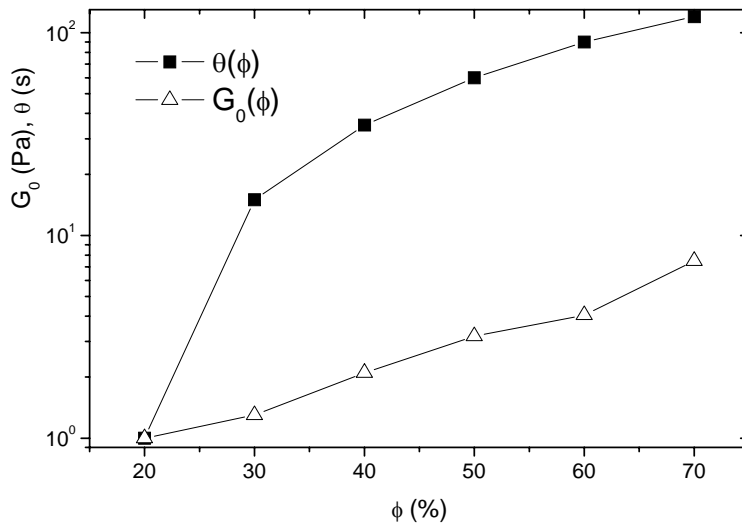


Figure 42-5 : Paramètres de la remise à l'échelle suivant l'équation 3.23 en fonction de la fraction volumique en phase dispersée  $\phi$ .

Le vieillissement de nos systèmes modèles représentés par la création et l'évolution d'un réseau structural domine donc les effets mécaniques purs marqués par le paramètre de remise à l'échelle  $G_0(\phi)$ . Le temps caractéristique de structuration augmente fortement pour les fortes fractions volumiques en gouttes. Il semble probable que l'espacement entre les gouttes soit alors à l'origine de cette rapide structuration pour les faibles  $\phi$ . Ici, nous voyons bien que l'évolution de la structure a pour origine la combinaison entre la fraction volumique en gouttelettes et celle en particules d'argiles dans la phase continue huile.

#### 4.3 Transition liquide/solide

Intéressons nous maintenant à la transition liquide / solide dans les matériaux modèles dont la formulation est détaillée au chapitre 2. Nous avons tout d'abord étudié cette transition par des mesures en fluage par rhéométrie conventionnelle, puis par des mesures de profils de vitesse en vélocimétrie IRM.

##### 4.3.1 Rhéométrie conventionnelle

Dans un premier temps et comme pour le matériau réel, nous réalisons des fluages systématiques sur l'ensemble de nos matériaux modèles. Pour cela nous appliquons le protocole détaillé au chapitre 2.



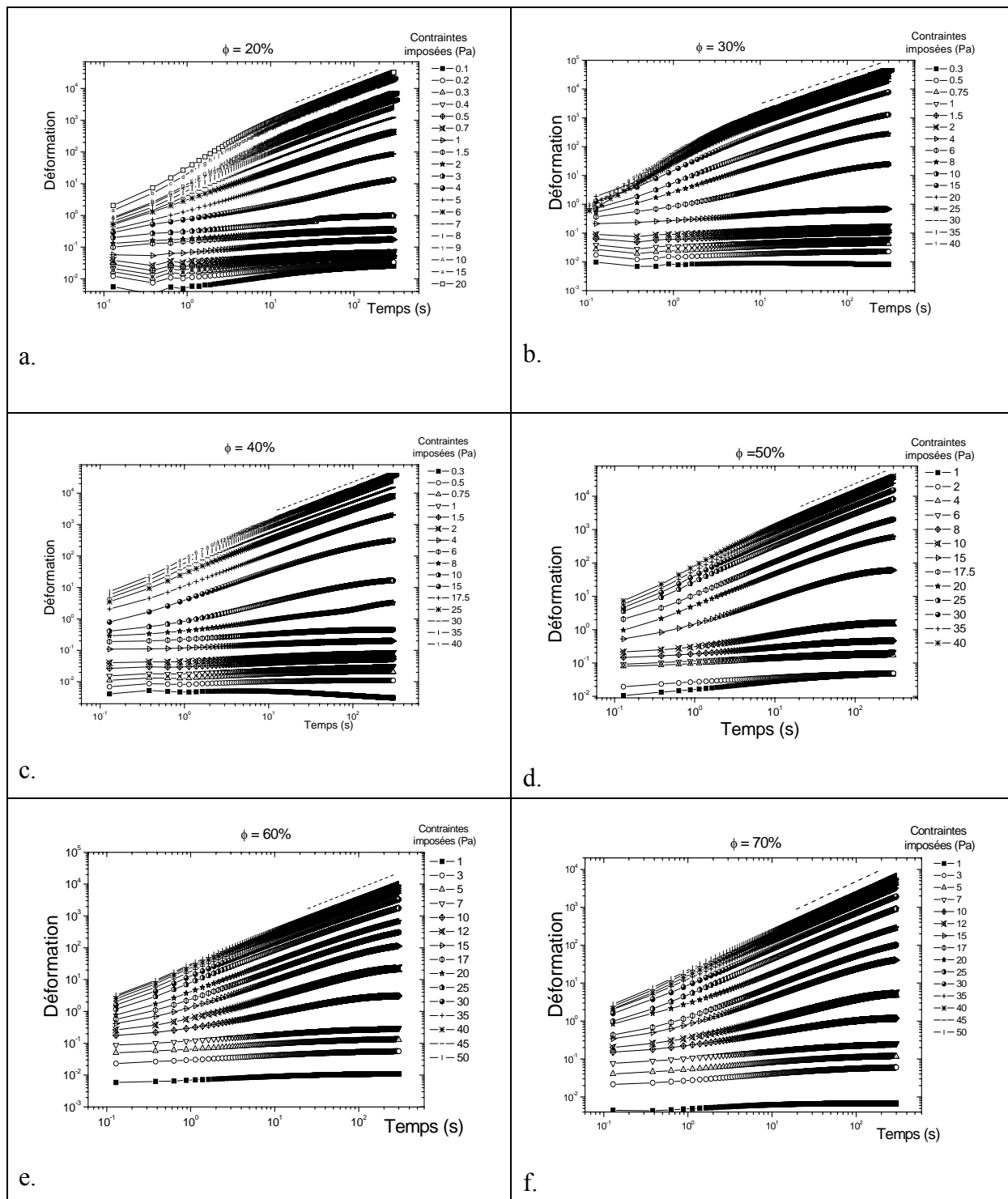


Figure 43-1 : Evolution sur 300s de la déformation en fonction des différentes contraintes appliquées (fluages). a.  $\phi = 20\%$ , b.  $\phi = 30\%$ , c.  $\phi = 40\%$ , d.  $\phi = 50\%$ , e.  $\phi = 60\%$  et f.  $\phi = 70\%$  La ligne en pointillés correspond à la droite de pente 1.

Les résultats obtenus pour  $\phi = 20\%$  montrent que pour des contraintes appliquées entre 8 et 20 Pa, la pente finale des courbes est égale à 1, le matériau s'écoule et est en régime permanent. Pour les plus faibles contraintes, entre 0.1 et 3 Pa, la pente finale des courbes est quasiment nulle, le matériau est à l'arrêt. Entre 3 et 8 Pa, nous sommes dans la transition liquide / solide de notre matériau modèle. Cette dernière semble d'ores et déjà complexe puisque la pente des

courbes dans cette gamme de contrainte ne reste pas stable pendant le temps expérimental. Pour ces valeurs intermédiaires et contrairement au matériau réel, il n'est pas évident de déterminer avec précision la contrainte seuil où le matériau passe de l'écoulement à l'arrêt, du liquide au solide. On retrouve ce comportement pour toutes les fractions volumiques en phase dispersée mais pour différents niveaux de contraintes appliquées. En effet nous pouvons extraire les trois comportements décrits précédemment sur les courbes de la figure 43-1 a.. Ce type de comportement peut donc être généralisé pour toute la gamme de concentration étudiée comme nous pouvons le voir sur les différents résultats présentés sur la figure 43-1.

Nous remarquons également une autre différence entre le matériau réel et le matériau modèle au niveau des premiers instants de l'écoulement. En effet, pour le matériau réel les deux cents premières secondes montrent une faible évolution de la viscosité (Figure 33-1) comme si la structuration du matériau était ralentie. Les matériaux modèles présentent une évolution forte de la déformation et donc de la viscosité sur cette période.

#### 4.3.2 Vélométrie IRM

##### i. Mesure de la transition

Nous avons vu précédemment que les résultats de fluages systématiques sur les systèmes modèles ne permettaient pas de conclure sur la valeur de la contrainte seuil où la transition liquide / solide intervient. Nous utilisons maintenant la vélocimétrie IRM pour mesurer plus en détails le passage de l'écoulement à l'arrêt du matériau.

Nous réalisons donc des mesures de profils de vitesse pour une vitesse de rotation imposée de 15 tr/min sur le système modèle le plus concentré.

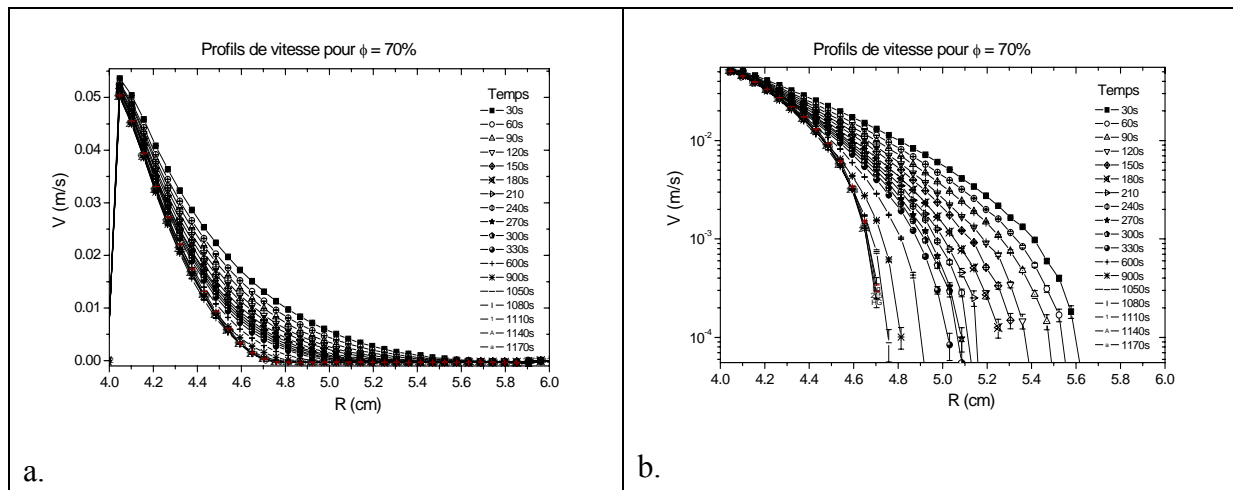


Figure 43-2 : Profils de vitesse pour le matériau modèle avec  $\phi=70\%$ , pour une vitesse imposée de 15 tr/min a. en échelle linéaire, b. en échelle semi-logarithmique.

Les profils en échelle linéaire faisant apparaître ce phénomène sans précision (Figure 43-2 a.), nous reportons les données dans une échelle semi-logarithmique (Figure 43-2 b.). Les mesures montrent une localisation progressive du cisaillement dans l'entrefer avec initialement la coexistence des deux phases liquide et solide. Ce résultat peut être généralisé à

l'ensemble de nos systèmes modèles dans la gamme de concentration en phase dispersée considérée.

Durant l'écoulement transitoire, la distance cisailée passe de 1.6 cm à 0.7 cm pendant un temps d'environ  $10^3$  s. Entre ces deux distances, la partie initialement en écoulement s'arrête progressivement alors que la contrainte varie entre 19.37 Pa et 27.5 Pa. La structuration dans la zone s'arrêtant entraîne une divergence de la viscosité qui conduit ce matériau à être considéré comme un solide. Ici nous mesurons donc directement la transition liquide / solide de notre matériau.

Nous avons également appliqué ce protocole sur l'ensemble de nos matériaux modèles. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la figure 43-3.

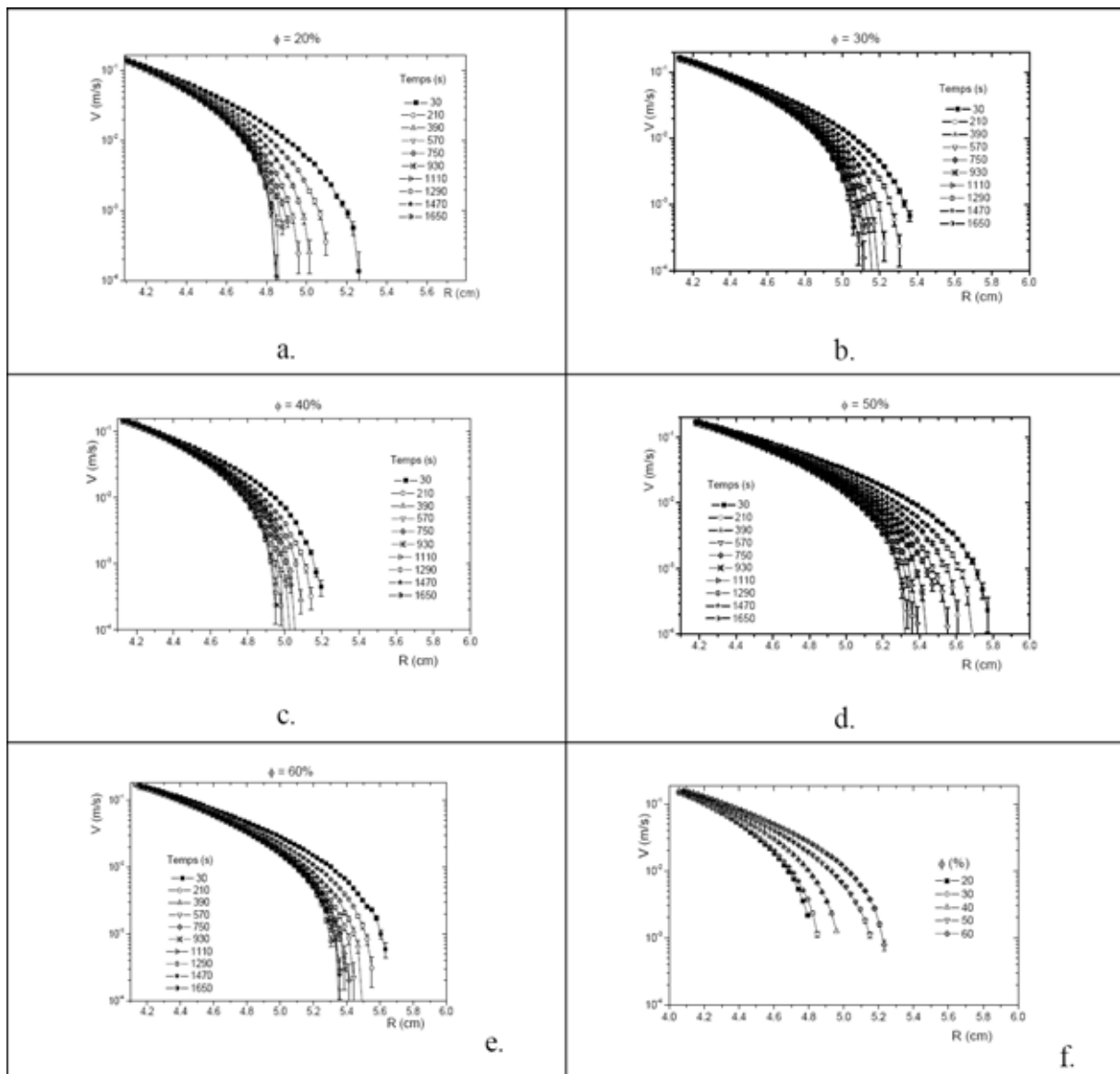


Figure 43-3 : Profils de vitesse (semi-logarithmique) pour  $\phi$  entre 20 et 60 %, respectivement de a. à e., la figure f. représente les profils de vitesse du régime permanent des différents fluides. Vitesse imposée, 20tr/min.

Au terme du régime transitoire, après environ  $10^3$  s, l'écoulement atteint un régime permanent avec une partie liquide et une partie solide (Figure 43-3 f.). On peut observer sur les profils de

vitesse correspondant une très forte localisation du cisaillement au niveau de l'interface liquide / solide. De plus, on remarque sur la figure 43-3 f. représentant les profils de vitesse dans le régime permanent que la taille de la zone cisillée augmente avec la concentration en gouttes dans la suspension. Cependant cette zone de transition est difficile à positionner avec précision. Nous prendrons donc dans la suite la position dans l'entrefer de la dernière mesure nous montrant l'apparence d'un arrêt comme lieu de la transition liquide / solide.

Aussi, en reportant cette position en fonction du temps pour un de nos matériaux modèles dans un premier temps (Figure 43-4 a.), nous pouvons remonter à la vitesse de déplacement du front de « solidification » qui correspond à la valeur absolue de la pente pour les différentes positions de la courbe figure 43-4 a.. On obtient ainsi la figure 43-4 b. où l'on voit finalement la cinétique de structuration sous cisaillement du matériau modèle de concentration  $\phi = 70\%$ .

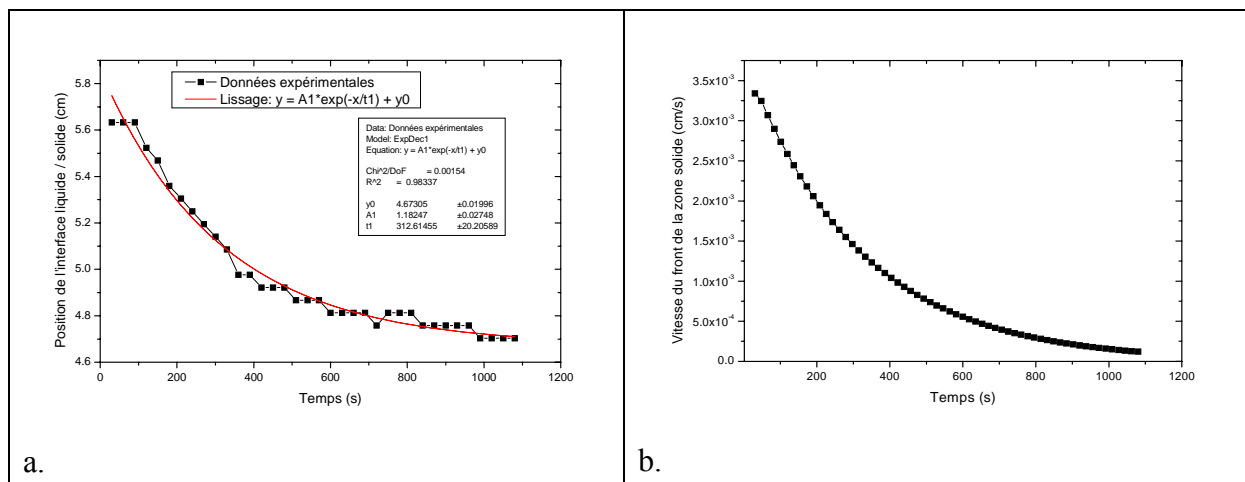


Figure 43-4 : a. Données expérimentales de la position de l'interface solide / liquide lissée par une fonction exponentielle décroissante b. Vitesse du front de la zone solide en fonction du temps.

La cinétique de structuration du matériau modèle avec  $\phi = 70\%$  a une évolution rapide aux temps courts ( $t < 400s$ ), puis plus lente après.

Nous pouvons suivre un protocole identique pour toutes nos formulations à partir des figures 43-4 a. à 43-4 e., et ainsi comparer les cinétiques de structuration sous cisaillement pour l'ensemble de nos matériaux modèles (Figure 43-5).

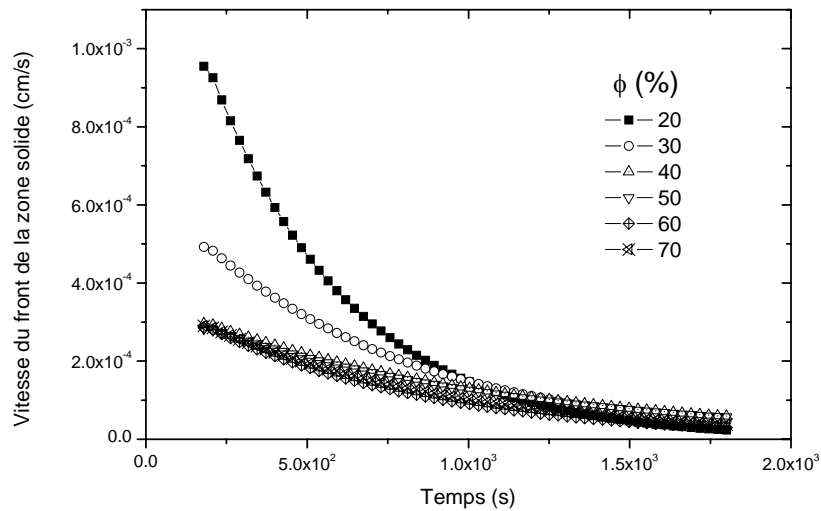


Figure 43-5 : Cinétique de structuration pour les différentes formulations.

Nous pouvons voir sur la figure 43-5 l'évolution de la cinétique de structuration sous cisaillement pour l'ensemble de nos formulations. Ce résultat montre que pour les faibles concentrations, la vitesse de l'interface liquide / solide au sein de l'entrefer de notre géométrie Couette est beaucoup plus élevée que pour les concentrations supérieures ou égales à 40%. Il est remarquable de voir ici que la cinétique de structuration ne varie quasiment pas pour une large gamme de concentrations, de 40 à 70%. A ces concentrations, il semble que l'on atteigne une fraction volumique équivalente due à la présence de nombreuses plaquettes d'argile organophile dans la phase continue.

## ii. Comportement critique

Intéressons nous maintenant à l'évolution de la courbe d'écoulement locale. Comme nous l'avons fait pour le matériau réel, nous reconstruisons le rhéogramme local. Sur la figure 43-6 nous pouvons voir l'évolution de ce dernier pour le matériau avec une fraction volumique en gouttelettes de 70%.

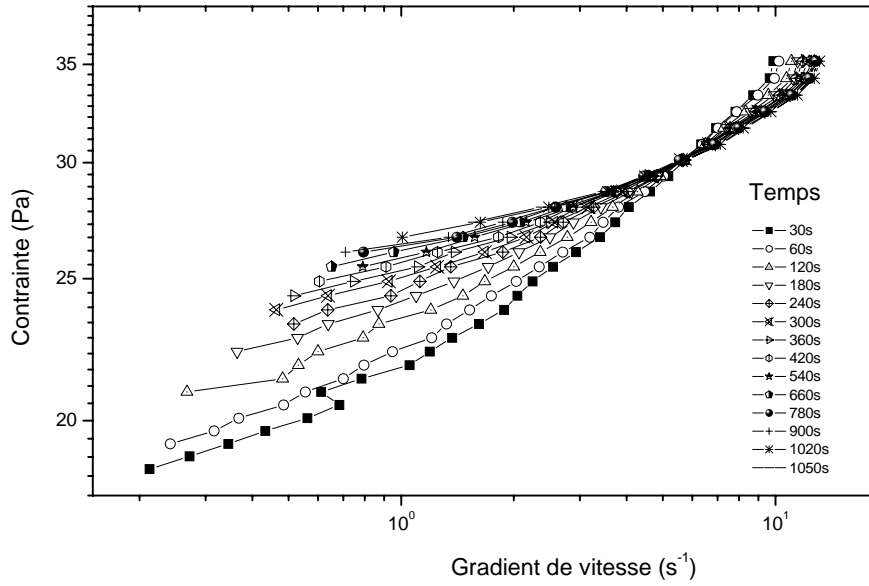


Figure 43-6 : Evolution temporelle du rhéogramme local.

Nous observons que le comportement rhéologique est modifié au cours du temps. En effet la première mesure fait apparaître des valeurs critiques d'écoulement de 18.4 Pa pour la contrainte et de  $0.24 \text{ s}^{-1}$  pour le gradient de vitesse. Nous observons alors dans la suite de l'écoulement et durant le régime transitoire que la gamme de gradient de vitesse pouvant être atteinte se réduit progressivement jusqu'au régime permanent. Lorsque l'on compare le rhéogramme local à 30s et celui à 1050 s (Figure 43-7), nous pouvons voir le changement abrupt dans le comportement rhéologique de ce fluide.

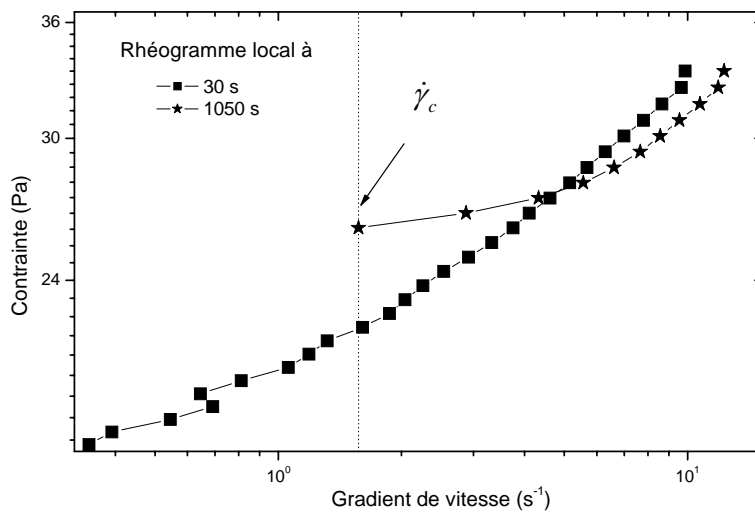


Figure 43-7 : Comparaison entre le rhéogramme local initial et celui du régime permanent. Mise en évidence du gradient de vitesse critique.

Dans le régime permanent, nous pouvons voir la discontinuité de l'écoulement qui est marqué comme pour le fluide réel par l'existence d'un gradient de vitesse critique  $\dot{\gamma}_c$  ayant pour valeur  $1.56 \text{ s}^{-1}$ .

### iii. Discussion

La transition liquide / solide est abrupte et induit un comportement original au niveau de l'interface solide / liquide. Ce phénomène a probablement une origine structurelle dans le sens où le matériau se bloque complètement lorsque le gradient de vitesse local au sein de l'entrefer atteint une valeur inférieure à celle du gradient de vitesse critique. L'état critique au niveau de la transition correspond à une certaine configuration structurelle qui ne permet plus au fluide de s'écouler. Cette configuration est différente pour chaque matériau et est donc liée aux nombres de gouttes et au nombre de particules d'argiles en solution. Nous reviendrons sur ce phénomène dans le chapitre 6.

## 4.4 Régime liquide

Nous allons maintenant nous intéresser au comportement rhéologique de nos matériaux modèles dans le régime liquide et tout d'abord regarder les effets dus à l'argile organophile présente dans la phase continue.

### 4.4.1 Effet de l'argile

#### i. Du fluide à seuil simple au fluide à seuil thixotrope

Nous avons vu au chapitre précédent que l'écoulement transitoire mesuré par vélocimétrie IRM avant l'arrêt du matériau est marqué par un comportement critique identifié par une discontinuité du gradient de vitesse sur la courbe d'écoulement locale. Maintenant nous nous intéressons aux effets de l'argile sur le comportement du fluide en régime liquide. Pour cela, nous comparons les courbes d'écoulement du système modèle le plus concentré ( $\phi=70\%$  et 3% d'argile organophile) et de la même émulsion sans argile. Les mesures sont réalisées via l'IRM pour obtenir des données locales sur les deux systèmes. Plusieurs vitesses de rotation ont alors été imposées pour obtenir le plus d'informations possibles et ainsi avoir les courbes d'écoulement les plus complètes. L'ensemble de ces mesures est représenté sur la figure 44-1, et montre une grande différence de comportement.

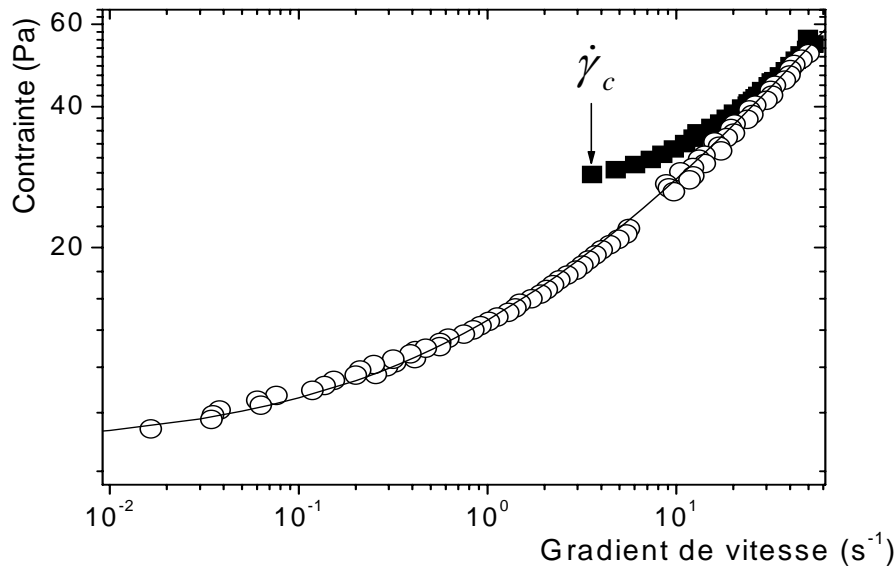


Figure 44-1: Courbe d'écoulement locale pour l'émulsion pure (cercle) et l'émulsion avec argile (carré plein). Ces courbes sont obtenues en réalisant des expériences à différentes vitesses imposées : 0.5, 15, 50 et 100 tr/min pour l'émulsion pure et 15, 50 et 100 tr/min pour l'émulsion avec argile. La ligne noire correspond au modèle d'Herschel-Bulkley appliqué sur nos données (voir texte ci dessous).

En effet, nous pouvons voir que le comportement de l'émulsion pure est comparable à celui d'un fluide à seuil simple qui peut être très bien représenté par un modèle de type Herschel-Bulkley avec  $\tau_c = 7.5$  Pa,  $K = 6.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0.5}$  et  $n = 0.5$ . La courbe d'écoulement locale du système modèle est fortement différente et correspond bien à celle d'un fluide à seuil thixotrope. En ajoutant les plaquettes d'argiles organophiles nous passons donc d'un fluide à seuil simple à un fluide à seuil thixotrope.

Les comportements des deux fluides sont différents pour des gradients de vitesse inférieurs à  $20 \text{ s}^{-1}$  alors que l'on retrouve le même comportement rhéologique pour les deux fluides au dessus de cette valeur. Ces différences de comportements ont sans doute pour origine des microstructures différentes. Dans le cas de l'émulsion sans argile, la floculation des gouttelettes et la compacité de l'émulsion entraînent le comportement observé. Pour l'émulsion avec argile, l'origine microstructurale est différente et vraisemblablement induite par les plaquettes d'argile en solution. Ces dernières doivent avoir la capacité à former un réseau entraînant le changement de comportement pour des cisaillements inférieurs à  $20 \text{ s}^{-1}$  et l'arrêt du matériau en dessous de  $\dot{\gamma}_c$ . Les deux matériaux ont donc un comportement en régime liquide similaire au dessus d'une certaine contrainte, mais l'émulsion argileuse fait apparaître une discontinuité à la valeur critique  $\dot{\gamma}_c$ , en dessous de laquelle nous ne pouvons obtenir d'écoulement permanent.

## ii. Comportements rhéologiques locaux

Nous regardons maintenant le gradient de vitesse local en fonction du temps (Figure 44-2).



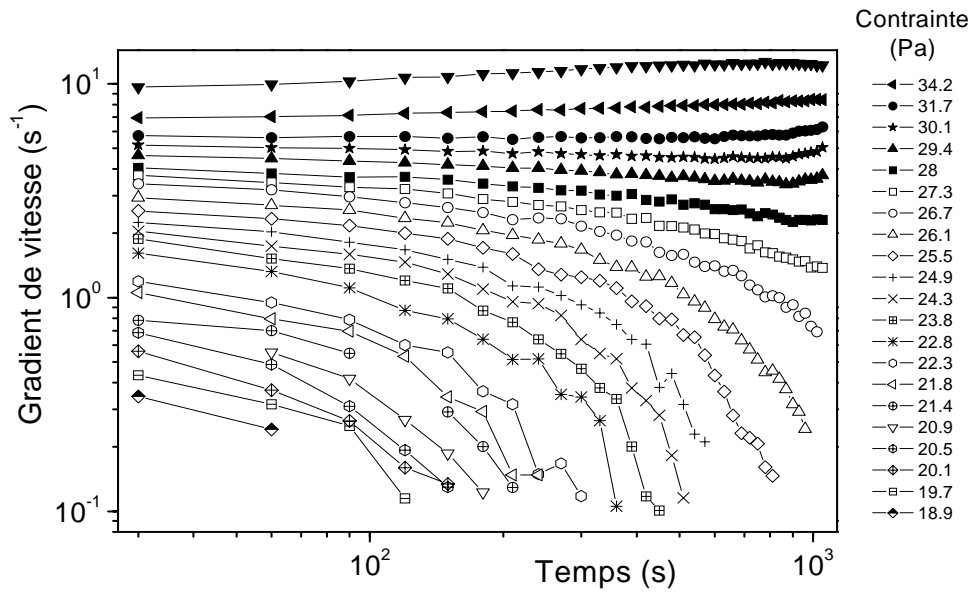


Figure 44-2 : Evolution temporelle du gradient de vitesse local en fonction de la contrainte atteinte dans l'entrefer. (Données issues de la figure 43-2)

Nous observons deux types de comportement : Au dessus d'une certaine contrainte, environ 27.65 Pa, le matériau s'écoule et atteint un régime permanent où le gradient de vitesse est constant (symboles pleins), en dessous de cette contrainte, le gradient de vitesse décroît et donc le matériau s'arrête (symboles vides). Ceci correspond bien à l'évolution des rhéogrammes locaux détaillée au chapitre 3. Nous retrouvons bien ici le phénomène de bifurcation de viscosité avec un gradient de vitesse critique en dessous duquel nous ne pouvons obtenir d'écoulement permanent. On retrouve ce comportement pour l'ensemble de nos formulations.

Regardons plus précisément l'évolution des gradients de vitesse locaux pour une contrainte donnée en dessous de la contrainte critique (symboles vides sur la figure 44-2) et étudions ainsi le régime d'écoulement critique avant le régime permanent. Ces courbes d'arrêt ont un aspect identique. Nous allons alors essayer de généraliser ce comportement original vers l'arrêt du matériau en réalisant une remise à l'échelle des courbes d'arrêt suivant l'équation  $\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_0 = f(t / \theta)$  avec  $\dot{\gamma}_0(\tau)$  et  $\theta(\tau)$  deux facteurs appropriés de remise à l'échelle pour ces courbes d'arrêt.

La figure 44-3 montre le résultat de cette remise à l'échelle. Nous obtenons avec des paramètres appropriés une courbe maîtresse représentant le comportement généralisé de l'écoulement critique en dessous de  $\dot{\gamma}_c$ .

Ce régime liquide est particulier mais a déjà été observé sur des suspensions diverses (moutarde, suspensions d'oxyde de titane et suspensions de bentonites) par Ovarlez et Coussot [81] où comme pour la remise à l'échelle des modules élastiques dans le domaine solide, ils obtiennent une courbe maîtresse où le module élastique et le temps sont remis à

l'échelle en utilisant des fonctions appropriées de la contrainte. De même nous proposons deux fonctions représentant l'évolution de  $\dot{\gamma}_0(\tau)$  et de  $\theta(\tau)$  :

$$\dot{\gamma}_0(\tau) \approx [(\tau - \tau_0) / (\tau_c - \tau_0)] \dot{\gamma}_c \quad 4.20$$

$$\theta(\tau) \approx \frac{k}{(\tau_c - \tau)} \quad 4.21$$

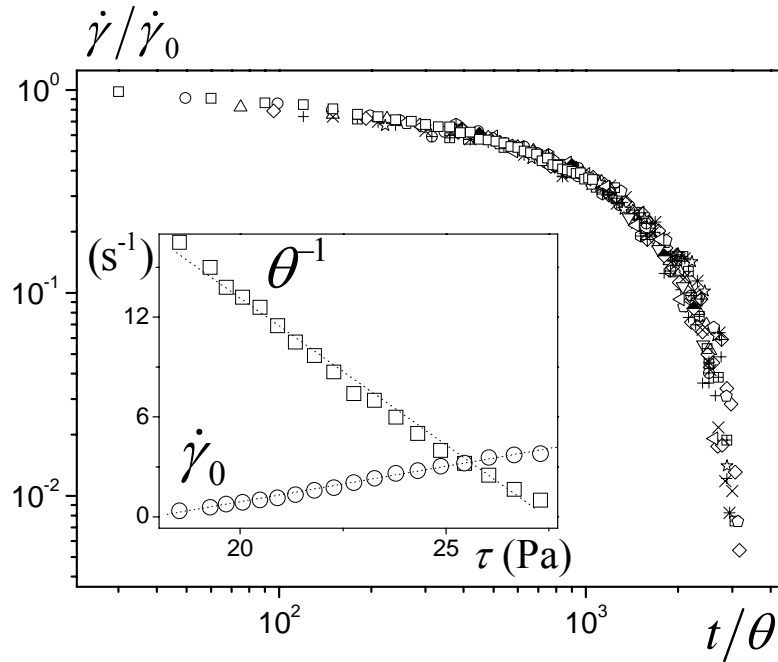


Figure 44-3: Courbe maîtresse obtenue après remise à l'échelle par les facteurs  $\dot{\gamma}_0(\tau)$  et  $\theta(\tau)$ . L'insert montre les valeurs des deux paramètres en fonction de la contrainte et les lignes pointillées sont le résultat du modèle empirique (équations 4.20 et 4.21) avec  $\tau_0 = 17.9\text{Pa}$ ,  $k = 1.75\text{Pa}\cdot\text{s}$ , et  $\tau_c = 27.5\text{Pa}$ .

Ces similarités de comportement suggèrent fortement que l'état structurel du matériau est uniquement une fonction de  $\xi = t / \theta$ , qui peut être considéré comme représentant l'âge physique du matériau i.e. l'état de structure durant une telle expérience. Ici il est remarquable que ces paramètres dépendent uniquement de la contrainte, ce qui contraste avec les modèles usuels dans ce domaine qui présentent une dépendance unique avec le gradient de vitesse. Ceci dit, nous avons pu voir que la cinétique de structuration i.e. vitesse du front de solidification, déterminée à partir de la vitesse de l'interface liquide / solide ne dépendait pas du gradient de vitesse mais uniquement de la position dans l'entrefer et donc uniquement de la contrainte. Nous retrouvons ici un résultat similaire.

D'après les équations 4.20 et 4.21, nous déduisons le comportement apparent de ce matériau :

$$\tau = \tau_0 + (\eta_0 / f(\xi)) \dot{\gamma}(\xi) \quad 4.22$$

Où  $\eta_0 = (\tau_c - \tau_0) / \dot{\gamma}_c$

Dans l'équation 6.10, le premier terme  $\tau_0$  est indépendant de l'état de la structure dans notre matériau et peut être considéré comme représentant la contrainte seuil. L'origine de celle-ci est alors le blocage des gouttes entre elles dans le réseau avec une possibilité que les particules d'argile modifient la tension interfaciale entre l'eau et l'huile. Le second terme est associé avec les effets visqueux et la structure du matériau dans la phase d'arrêt de l'écoulement.

A partir de ce résultat, nous évoquons, au chapitre 6, les origines structurelles liées à l'arrêt du matériau.

#### 4.4.2 Influence de la fraction volumique en phase dispersée

Nous venons de voir les effets dus à l'argile sur le passage entre le comportement rhéologique d'un fluide à seuil simple et celui d'un fluide à seuil thixotrope. Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution du comportement rhéologique dans le régime liquide avec la variation de la fraction volumique en phase dispersée.

##### i. Rhéologie locale

Nous avons réalisé des mesures systématiques de profils de vitesse par vélocimétrie IRM pour toutes nos formulations. Dans ces mesures nous appliquons au rotor une vitesse de rotation de 15 tr/min, et nous mesurons un profil de vitesse toute les 30 s d'écoulement. Puis nous mesurons les couples correspondant pour chacun des matériaux modèles afin de déterminer la courbe d'écoulement locale d'après les équations 1.28 et 1.29. Ainsi nous construisons les courbes d'écoulements locales à  $t_0 = 30s$  et à  $t_1 = 1050s$  dans le régime permanent (Figure 43-4).

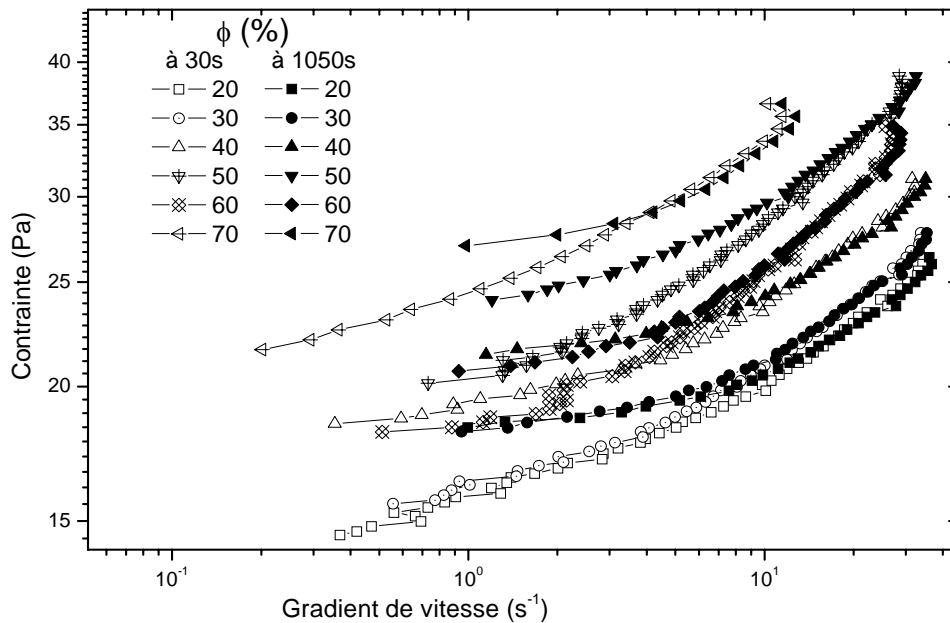


Figure 44-4 : Rhéogrammes locaux initiaux (à 30s) et dans le régime permanent (à 1050s) pour l'ensemble des systèmes modèles.

Comme nous l'avons déjà détaillé pour le matériau modèle avec  $\phi = 70\%$ , le rhéogramme local de chaque matériau modèle fait apparaître un régime transitoire entre la première mesure et le régime permanent. Ce dernier est marqué par un comportement original où apparaît systématiquement un gradient de vitesse critique qui ne semble pas évoluer de façon significative avec la concentration comme nous le montre la figure 44-5 a..

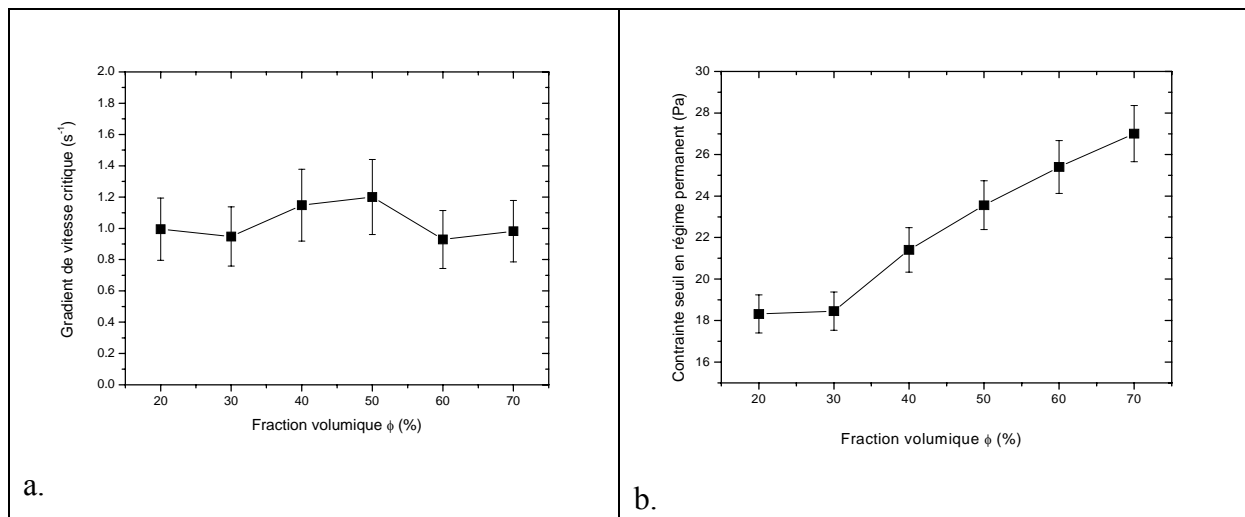


Figure 44-5 : Evolution du gradient de vitesse critique et de la contrainte seuil dans le régime permanent en fonction de la fraction volumique en gouttelettes  $\phi$ .

Les contraintes seuil quant à elles augmentent pour des valeurs de concentrations comprises entre 40 et 70% (Figure 44-5 b.). Cette augmentation est étonnamment linéaire puisque l'on peut noter une augmentation de 15% de la valeur du seuil pour  $\phi = 20\%$  pour chaque augmentation de concentration en gouttelettes de 10%.

ii. Généralisation du comportement

Revenons maintenant sur les courbes d'écoulement locales présentées sur la figure 43-4. L'ensemble des courbes après 30s d'écoulement et celles dans le régime permanent semble suivre une évolution similaire tout comme l'écart pour chaque concentration entre la première mesure (à 30s) et le régime permanent. Ceci nous pousse encore une fois à tenter de généraliser le comportement de ces fluides. Pour cela nous utilisons une remise à l'échelle basée sur l'équation 5.24 :

$$\frac{\tau}{\tau_0(\phi)} = f(\dot{\gamma} * \theta(\phi)) \quad 5.24$$

Avec  $\tau_0(\phi)$ , la contrainte seuil dans le régime permanent (Figure 44-5 b.) et  $\theta(\phi)$  un temps caractéristique. En appliquant ces paramètres sur les courbes de la figure 44-4 nous obtenons deux courbes maîtresses représentées sur la figure 44-6.

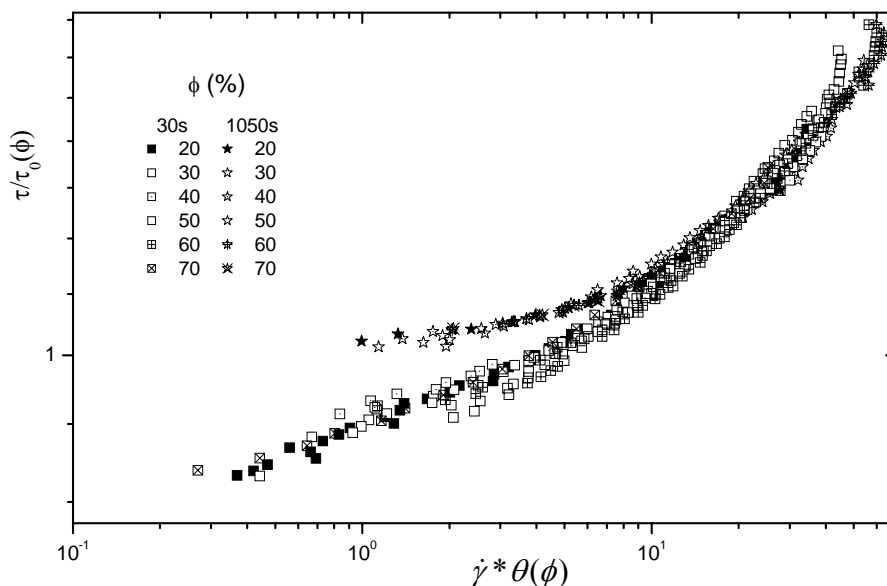


Figure 44-6 : Remise à l'échelle des différentes courbes d'écoulement locales en utilisant les paramètres  $\tau_0(\phi)$  et  $\theta(\phi)$  décrit par l'équation 5.24.

Nous obtenons donc des comportements similaires pour toutes nos formulations dans le domaine liquide. Ce dernier est marqué dans le régime permanent par l'existence d'un gradient de vitesse critique. On retrouve ici une représentation similaire à la figure 44-1 où

nous observons le passage entre un fluide à seuil simple et un fluide à seuil thixotrope. Ici il semble donc que le comportement du matériau soit initialement celui d'un fluide à seuil simple. Le seuil est alors dû au blocage des gouttes entre elles.

De plus, les paramètres de remise à l'échelle pour chaque concentration sont identiques pour la courbe d'écoulement initiale à 30s et pour le régime permanent après 1050s d'écoulement. Ceci implique des évolutions similaires du comportement entre ces deux temps avant d'atteindre le régime permanent pour tous nos matériaux modèles. Une grande partie des deux courbes maîtresses se superpose pour les gradients de vitesse importants ce qui semble indiquer un état structural en écoulement relativement proche.

### iii. Discussion

Pour entrer plus en détails dans la description du comportement des matériaux modèles dans le régime liquide, nous traçons les paramètres  $\tau_0(\phi)$  et  $\theta(\phi)$  adimensionnés par leurs valeurs respectives à  $\phi = 20\%$  (Figure 44-7).

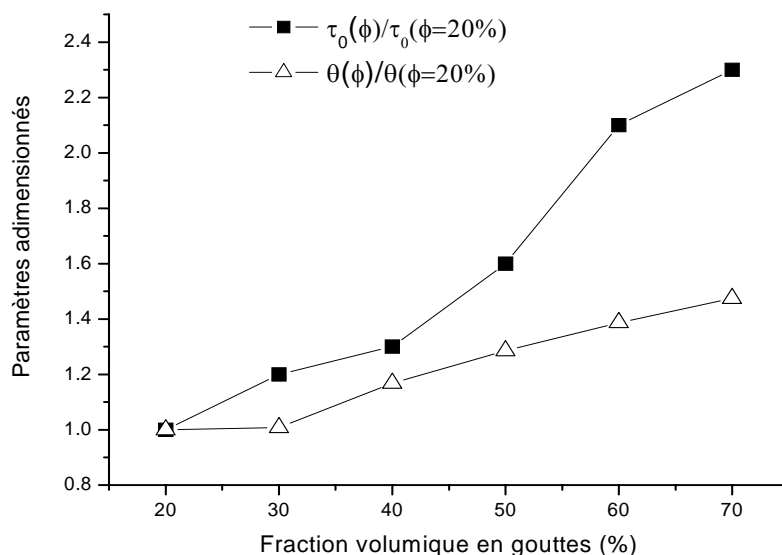


Figure 44-7 : Evolution relative des paramètres de remise à l'échelle des courbes d'écoulement de la figure 44-6.

L'évolution relative des paramètres de remise à l'échelle n'est pas suffisante pour impliquer de forts changements de comportement dans le domaine liquide. En effet, il semble que lorsque le matériau s'écoule, et donc que la contrainte appliquée est suffisante pour maintenir un certain état structural, le comportement de celui-ci n'est pas modifié par le nombre de gouttes présentes dans ce dernier. En fait, nous pouvons distinguer deux régimes : le premier correspond aux forts cisaillements et est marqué par un écoulement homogène quel que soit la formulation du fluide modèle. Le second pour de plus faibles cisaillement mais supérieurs au gradient de vitesse critique voit la formation d'une structure mais celle-ci est contrôlée et limitée par le gradient de vitesse.

## 4.5 Conclusion

Les systèmes modèles formulés dans le but de comprendre les principales caractéristiques rhéologiques de la boue réelle font apparaître un comportement étonnant avec la variation de la fraction volumique en phase dispersée puisque la cinétique de structuration du matériau est ralentie avec l'inclusion de plus en plus de gouttelettes de saumure. Une remise à l'échelle des modules élastiques suivant un paramètre mécanique ( $G_0(\phi)$ ) et un paramètre exprimant le vieillissement du système nous a permis d'extraire un temps caractéristique de structuration au repos  $\theta(\phi)$ . Ce dernier apparaît comme le paramètre le plus pertinent pour comprendre et évaluer l'état structurel du matériau après un temps de repos.

Les matériaux modèles montrent que l'on retrouve le comportement rhéologique complexe du matériau réel à partir d'une formulation simple. Une différence est notable au niveau du régime transitoire puisque les matériaux modèles ne font pas apparaître de semi plateaux de vitesses constantes. Le régime permanent est quant à lui marqué par une discontinuité du cisaillement dans l'entrefer représentée par une forte localisation des profils de vitesse finaux. En nous basant sur l'évolution spatiale de la zone à l'arrêt, nous avons pu mesurer les cinétiques de structuration sous écoulement menant au régime permanent. Nous avons alors pu voir que cette cinétique était plus rapide pour les faibles concentrations (20 et 30%) et montrait un phénomène de saturation à partir de 40%. Ce phénomène est probablement dû à l'encombrement du système réalisé par l'intégration des particules d'argile au sein de l'émulsion inverse.

Nous avons dans un premier temps vu les effets de l'argile qui sont bien à l'origine de la thixotropie dans nos matériaux modèles puisque l'ajout de ces particules colloïdales fait passer une émulsion modèle qui a un comportement de type fluide à seuil simple à un fluide à seuil thixotrope marqué par une grande différence entre leurs courbes d'écoulement respectives aux bas gradients de vitesse. Nous avons démontré également que l'influence de l'argile était annulée sous de forts cisaillements. En regardant avec précision les évolutions temporelles des gradients de vitesse locaux en fonction de la contrainte appliquée, nous avons encore une fois mis en évidence le phénomène de bifurcation de viscosité. En dessous d'une certaine contrainte critique le matériau s'arrête progressivement. Nous avons analysé ces courbes d'arrêt pour obtenir une courbe maîtresse représentative d'un comportement unique de l'écoulement vers l'arrêt, correspondant à un régime liquide critique. Les paramètres de remise à l'échelle ont la particularité de ne dépendre que de la contrainte.

Enfin nous avons encore une fois étudié l'influence de la concentration en phase dispersée sur la rhéologie des systèmes modèles dans le régime liquide. Pour cela nous avons généralisé le comportement des différents fluides représentés par leurs courbes d'écoulement locales initiales et dans le régime permanent. De plus, nous avons expliqué l'origine de l'augmentation de la contrainte seuil par le fait que plus le système modèle sera concentré plus la structure formée sera dense et donc difficile à briser. Enfin, nous montrons en étudiant

l'évolution des paramètres de remise à l'échelle que le régime liquide de nos matériaux modèles n'est pas modifié de manière importante par l'augmentation de la fraction volumique en phase dispersée.

Ici la plupart de ces résultats semblent être couplés à un état structurel. Nous reviendrons sur certains d'entre eux en terme d'analyse structurale au chapitre 6.





# Chapitre 5

## Caractérisation des matériaux

Les mesures sur les différents aspects des phénomènes liés à la thixotropie de ces fluides sont réalisées dans l'hypothèse que le matériau reste homogène pendant le temps expérimental nécessaire. Dans ce contexte nous avons été amenés à réaliser différentes mesures. En particulier nous avons étudié l'homogénéité du matériau modèle par des mesures de densités locales réalisées par RMN. Puis nous avons réalisé des essais de visualisation de la structure des matériaux sous microscope à contraste de phase dans le cadre d'expériences de type écrasement entre deux plaques ou « squeeze flow ».

### 5.1 Hétérogénéité du matériau

L'hypothèse de base de la rhéométrie est que le matériau étudié est homogène. Si ce n'est pas le cas, les résultats sont alors erronés dans la mesure où, lors d'un cisaillement de Couette par exemple, les couches successives de matériau en mouvement ne sont pas de mêmes compositions. Dans le cas précis de la localisation de l'écoulement dans un entrefer large, l'hétérogénéité du matériau peut remettre en cause la mesure et toute l'interprétation qui en découle. Ici par le biais d'une technique RMN présentée au chapitre 2, nous allons dans un premier temps essayer de mesurer des différences de concentrations induites par un cisaillement appliqué au fluide.

#### 5.1.1 Mesures de concentrations locales

Pour réaliser ces mesures nous avons besoin d'un contraste suffisant entre les temps de relaxation de la phase continue (huile) et de la phase dispersée (eau). La quantité de signal mesurée étant proportionnelle à la quantité d'eau ou d'huile dans la zone de mesure, et compte tenu des temps de relaxations propres des deux fluides purs, le rapport signal sur bruit devient satisfaisant dans le cas des émulsions concentrées au-delà de 50%. En dessous de cette valeur, la différence entre les temps de relaxation des deux phases est trop faible pour permettre une mesure correcte. Nous avons donc choisi ici de commencer notre étude sur l'émulsion concentrée à 70% en phase dispersée (saumure), cette dernière présentant la meilleure différence entre les deux temps de relaxation. Suivant la technique de mesure décrite en détail dans le second chapitre, nous réalisons une expérience qui consiste dans un premier temps à homogénéiser le matériau sous un fort cisaillement en utilisant le Silverson L4RT (6000 tr/min pendant 5 min), puis, nous introduisons le fluide dans l'IRM. Nous mesurons alors un profil de densité de référence pour l'eau et l'huile qui nous permettra de mesurer par comparaison si nous avons des hétérogénéités de concentration dans notre cellule

de Couette. Le matériau est ensuite réhomogénéisé dans les mêmes conditions que précédemment avant d'être réinséré dans l'IRM. Nous calculons les différences de concentrations ( $\phi(R)$ ) par comparaison avec les profils de références des deux phases qui correspondent alors à la formulation du fluide étudié selon l'équation suivante:

$$\phi_i(R) = \frac{S_i(R)}{S_{i_{ref}}(R)} \phi_{if} \quad 5.10$$

Où pour l'espèce  $i$ ,  $S_i(R)$  est le signal mesuré,  $S_{i_{ref}}(R)$  est le signal de référence et  $\phi_{if}$  est la concentration de la phase  $i$  d'après la formulation.

Ici, nous appliquons une vitesse de rotation de 15 tr/min pendant 1h, puis nous arrêtons l'écoulement et nous mesurons de nouveaux les profils de densités.

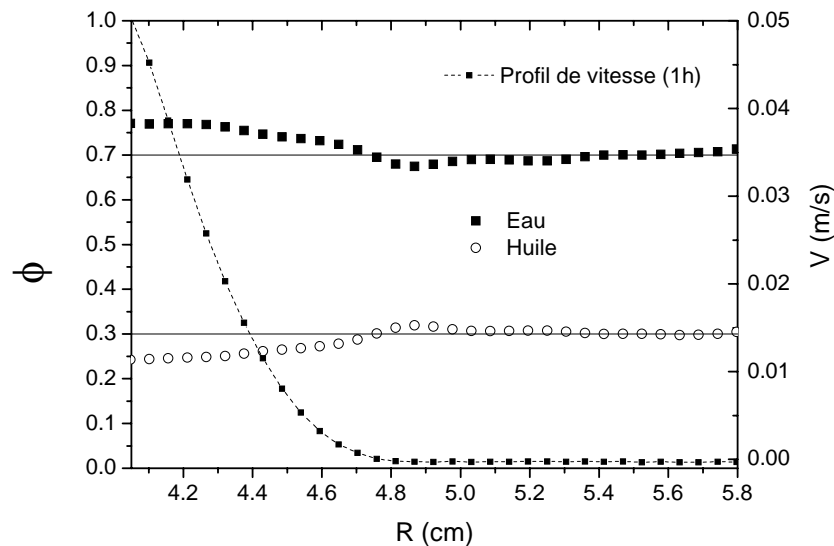


Figure 51-1 : Profils de concentrations de l'huile et de l'eau après 1 heure de rotation à 15 tr/min et profil de vitesse final.

La figure 51-1 fait apparaître une hétérogénéité du matériau après 1h de cisaillement. En effet les profils de concentration de l'eau et de l'huile montrent respectivement une augmentation de 6% au maximum et une diminution de 5.5% au maximum. Les deux profils sont donc tout à fait corrélés. On retrouve bien également une concentration moyenne dans les deux cas correspondant à la mesure de référence. De plus nous pouvons voir que le profil de vitesse est localisé dans l'entrefer. La partie hétérogène du matériau correspond alors précisément à la partie en écoulement du matériau. Nous confirmons cela en réalisant une expérience identique à une vitesse de rotation de 50tr/min (Figure 51-2).

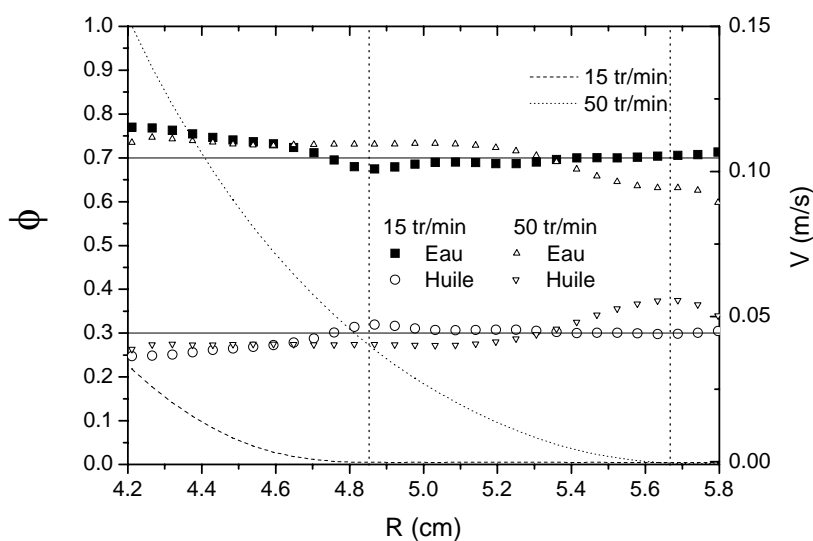


Figure 51-2 : Profils de concentrations de l'eau et de l'huile après 1 heure de rotation à 15 et 50 tr/min et profils de vitesse finaux correspondant.

Il est cependant important de remarquer ici que la concentration en eau et en huile varie proche du cylindre interne en rotation (sur environ 5.5 mm). Ceci est tout à fait inhabituel puisque théoriquement les éléments de masse volumique supérieure migrent vers les faibles cisaillements, ou pour le cas des émulsions diluées vers le centre de l'entrefer (voir chapitre 1). On remarquera également que l'interface liquide/solide est le siège d'une inversion de concentrations. Ces observations nous amènent donc à conclure sur l'existence d'hétérogénéités induites par le cisaillement de notre fluide pendant une heure. Celles-ci sont complètement corrélées avec l'existence de la localisation du cisaillement dans l'entrefer.

Il n'est cependant pas établi si nous avons à faire à des phénomènes migratoires (« inverse ») ou à une infiltration du fluide interstitiel (huile) dans le matériau arrêté qui se comporterait alors comme un matériau poreux. Dans le but de valider nos expériences rhéologiques, nous sommes amenés à étudier la cinétique d'apparition de ce phénomène et sa complète corrélation avec la localisation de l'écoulement dans l'entrefer, ou encore si l'inclusion des particules d'argile organophile a une influence sur l'apparition de ces hétérogénéités de concentration, enfin, puisque nous avons étudié une émulsion très concentrée où la phase dispersée est proche de l'empilement maximum (74%), quel est l'effet de la concentration en gouttelettes de saumure sur les différences de concentration induites par le cisaillement.

### 5.1.2 Cinétique

Les premiers résultats ont montré l'existence d'hétérogénéités dans l'entrefer de la cellule de Couette après un cisaillement long. Nous allons maintenant étudier ce phénomène en fonction du temps. Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'écoulement de ces émulsions thixotropes était marqué par une forte localisation du cisaillement dans l'entrefer. La première mesure de concentration après une heure de cisaillement a montré que cette localisation était

corrélée spatialement avec l'apparition des hétérogénéités dans l'entrefer. Pour aller plus loin, nous allons étudier plus précisément ce phénomène (corrélation du cisaillement et hétérogénéité du matériau) en regardant également son évolution temporelle puisque comme vu dans les chapitres précédents, les émulsions thixotropes font apparaître une localisation progressive du cisaillement dans l'entrefer.

Nous travaillons ici toujours avec le même fluide. Nous réalisons une expérience longue (5h) pendant laquelle nous mesurons pour une vitesse de rotation de 15 tr/min les profils de vitesses et les profils de concentrations sous cisaillement.

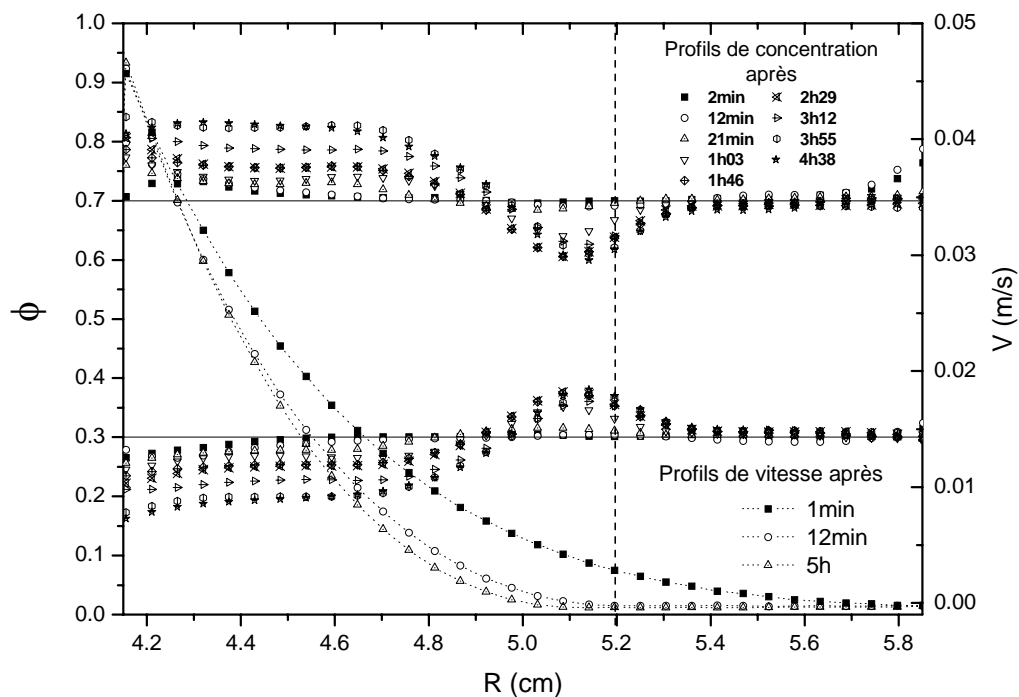


Figure 51-3 : Cinétique d'évolution des profils de concentration d'eau et d'huile et évolution du profil de vitesse sur la période correspondante.

Nous pouvons voir sur la figure 51-3 la cinétique d'apparition des hétérogénéités induites par le cisaillement. Dans une première phase durant 13min, le fluide reste homogène dans l'entrefer alors que les profils de vitesse se localisent progressivement. Puis, le phénomène s'amorce et est à ce moment là complètement corrélé avec la localisation quasi définitive du cisaillement dans l'entrefer comme nous pouvons le voir ici. En effet, ce n'est qu'une fois l'interface liquide/solide stabilisée dans l'entrefer que les différences de concentrations apparaissent. On remarquera également que le profil de vitesse varie peu entre 12min et 5h alors que la concentration en eau et en huile dans la partie du matériau en écoulement varie entre 3 et 12%. La partie à l'arrêt est peu ou pas modifiée par les différences de concentrations, tout se passe au niveau de l'interface liquide / solide. Au bout des 5h d'expériences, les concentrations en phases dispersées atteintes dans la partie cisailée sont

supérieures à 80%, on parlera alors de mousses bi-liquides, où chaque goutte est déformée par ces voisines et recouverte d'une fine couche de phase continue.

### 5.1.3 Influence de l'argile

Nous réalisons maintenant des mesures de densités servant de références pour l'émulsion 70/30 sans argile puis nous appliquons un cisaillement durant 1h en imposant une vitesse de rotation de 0.5 tr/min. Les profils de densité de la figure 51-4 ne montrent pas d'hétérogénéité de concentration pour l'émulsion sans argile alors que nous avons vu précédemment que l'émulsion chargée, thixotrope, montrait de fortes hétérogénéités de concentrations dans les mêmes conditions expérimentales.

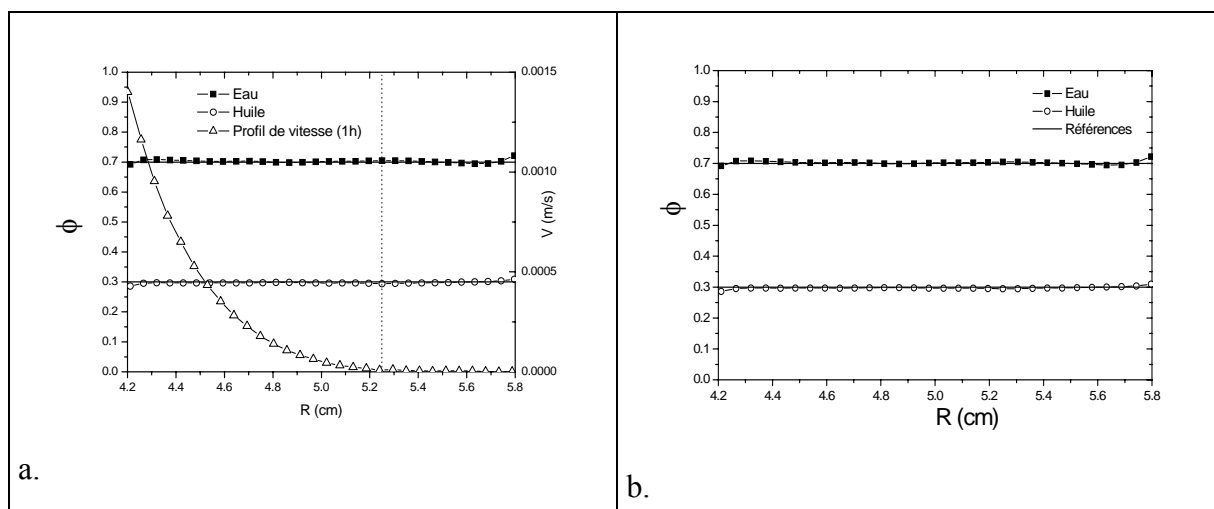


Figure 51-4 : Profils de concentrations pour l'émulsion sans argile a. pour une vitesse de rotation de 0.5 tr/min avec le profil de vitesse correspondant, b. pour une vitesse de 100 tr/min.

Nous avons alors voulu vérifier si la migration n'était pas induite pour de forts taux de cisaillement. En effet, à ces concentrations élevées, les gouttelettes de l'émulsion sont en contact et déformées. Nous pouvons supposer qu'en absence d'argile aux interfaces eau/huile, les gouttes mêmes petites peuvent glisser les unes sur les autres dans le cas des faibles vitesses. Pour les hautes vitesses, nous devrions retrouver une migration théorique vers les faibles gradients de vitesse due aux forces centrifuges induites et à la masse volumique supérieure de la saumure, donc des gouttes. Pour vérifier cela, nous réalisons la même expérience que précédemment mais à une vitesse de rotation de 100 tr/min. Les résultats montrent encore une fois que ce matériau reste homogène dans tout l'entrefer sous un fort cisaillement pendant 1h (Figure 51-4 b.). On peut alors estimer le taux de migration ( $\Theta$ ) induit par les forces centrifuges agissant sur une particule de rayon  $a = 1\mu\text{m}$  suivant l'équation simplifiée suivante :

$$\Theta = 6 \frac{1 + \mu_f}{3 + 2\mu_f} \frac{\Omega a^2}{9\nu_f} (\rho_g - \rho_f) \quad 5.11$$

Avec  $\mu_f$  la viscosité dynamique de la phase continue,  $\Omega$  la vitesse de rotation du cylindre interne (en rad/s),  $\nu_f$  la viscosité cinématique de la phase continue et  $\rho_g$  et  $\rho_f$  les masses volumiques respectives de la goutte et de la phase continue. En considérant dans notre cas  $\mu_f = 40\text{mPa.s}$ ,  $\nu_f = 20\text{mPa.s}$ ,  $\Omega = 10.47 \text{ rad/s}$  (100tr/min),  $\rho_g = 1200 \text{ Kg/m}^3$  et  $\rho_f = 850 \text{ Kg/m}^3$ , on trouve un taux de migration  $\Theta = 1.74 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ . La migration radiale dans notre cas pour une vitesse de rotation de 100 tr/min est donc totalement négligeable, ce qui explique le résultat de la figure 51-4 b..

#### 5.1.4 Effet de la concentration volumique en phase dispersée

Nous regardons maintenant l'effet de la fraction volumique en gouttelettes sur l'apparition d'hétérogénéités sous cisaillement dans l'entrefer de la géométrie de Couette. Nous commençons par étudier une émulsion inverse concentrée à 60% toujours avec 3% d'argile organophile dans le volume de phase continue.

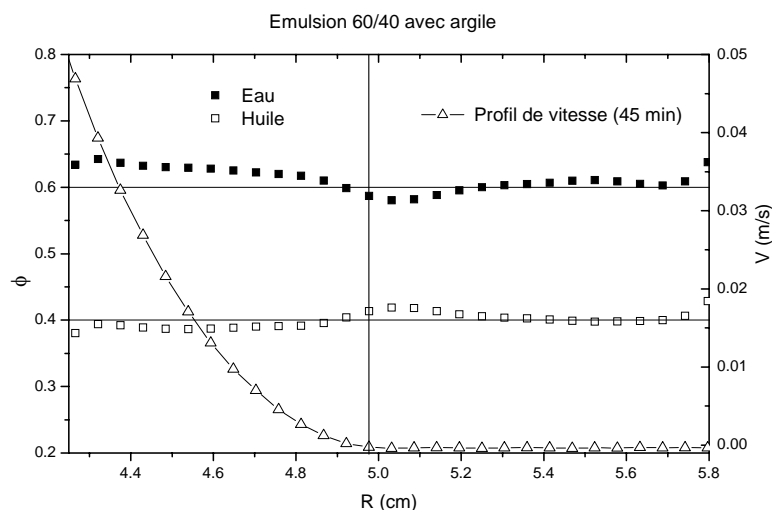


Figure 51-5 : Profil de concentrations d'eau et d'huile pour une émulsion à 60% et profil de vitesse après 45 min de rotation à 20 tr/min

Les profils de concentrations en huile et en eau sur la figure 51-5 montrent l'existence d'hétérogénéités de concentration dans l'entrefer pour une émulsion ayant 60% de gouttelettes dans le volume total. En effet, après 45 min. d'écoulement nous mesurons une augmentation d'environ 4% de la concentration en eau près du cylindre interne. Cette augmentation n'est cependant pas répercutée sur la concentration en huile puisque cette dernière ne diminue que de 2% au maximum. Malgré l'aspect qualitatif de ces mesures, nous montrons ici l'existence d'une hétérogénéité de concentration pour les plus forts gradients de vitesse comme pour l'émulsion chargée à 70%. Le profil de vitesse du régime permanent indique encore une fois ici que la localisation du cisaillement dans l'entrefer entraîne la création d'hétérogénéités dans le matériau.

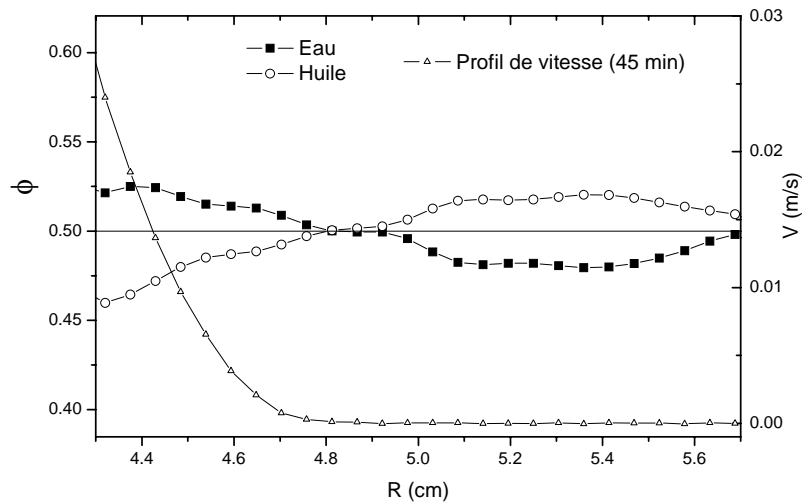


Figure 51-6 : Profil de concentrations d'eau et d'huile pour une émulsion à 50% et profil de vitesse après 45 min de rotation à 20 tr/min

Pour  $\phi = 50\%$  (Figure 51-6), les profils de concentrations mesurés après 45 min d'écoulement font apparaître de fortes hétérogénéités. En effet, nous pouvons voir une croissance de la concentration en eau près du cylindre interne, comme pour les autres concentrations, mais également une diminution de la concentration en eau dans la zone à l'arrêt d'après le profil de vitesse associé à ces mesures. Le profil de concentration de l'huile suit les tendances inverses. A la position correspondant à la localisation finale du profil de vitesse, nous notons une équité entre les deux profils de concentrations.

### 5.1.5 Discussion

Nous avons vu que des hétérogénéités apparaissaient au sein de l'entrefer de notre géométrie Couette. Cependant, ces hétérogénéités apparaissent uniquement après la localisation finale du cisaillement dans l'entrefer. Le point le plus important ici est donc que le matériau reste homogène pendant la phase d'écoulement précédent le régime permanent, ce qui valide notre étude rhéologique.

On peut revenir sur les observations réalisées par Hollingsworth et. al. [47] sur des émulsions diluées. Ces observations présentaient des effets migratoires vers la paroi du cylindre en rotation. Ici, nous pouvons confirmer ce résultat mais pour des émulsions concentrées. L'origine physique de cette différence de concentrations n'est cependant pas très claire. Ici nous sommes dans le cas d'une émulsion inverse où la différence de densité ne peut expliquer ce phénomène. On n'est donc pas dans le cas où les effets inertiels induisent la migration. Il semble que l'hétérogénéité du gradient de vitesse dans la zone en écoulement soit responsable de ce phénomène.

Un phénomène difficile à mesurer apparaît après un long cisaillement. Il peut être décrit comme une démixtion du matériau dans la zone d'écoulement après la localisation finale de l'interface liquide / solide. En effet, après plusieurs heures de cisaillement les différentes



phases semblent se séparer. L'origine physique de cette séparation de phase n'est pas claire, cependant, nous pouvons avancer que lorsque la concentration en gouttes augmente proche du cylindre interne ces dernières sont en contact les unes avec les autres ce qui peut provoquer la coalescence des gouttes et donc déstabiliser l'émulsion.

## 5.2 Essai de caractérisation structurelle

Nous allons maintenant essayer de caractériser la structure de notre matériau. Pour cela nous allons utiliser un microscope à contraste de phase et réaliser une observation entre deux plaques de verres. La mise en place de la lame de verre supérieure sur la goutte de matériau à étudier induit un écoulement sous écrasement ou « squeeze flow ». Cet écoulement est délicat à contrôler dans notre cas puisque le matériau doit avoir une viscosité assez élevée pour permettre une visualisation de ce dernier mais pas trop pour ne pas empêcher la lame supérieure de descendre sous l'effet de la gravité. Nous pouvons avant toutes visualisations expliciter le principe et les équations régissant ce type d'écoulement.

### 5.2.1 Formalisme mathématique de l'écoulement sous écrasement

Les écoulements sous écrasements sont nombreux dans l'industrie et particulièrement importants pour l'industrie agroalimentaire. Depuis peu, le " squeeze flow " est utilisé comme outil de caractérisation rhéométrique [34, 95, 96]. Ici nous allons considérer un écoulement sous écrasement axisymétrique avec conservation de la masse. La figure 52-1 définit le système de coordonnées auquel nous nous référerons.

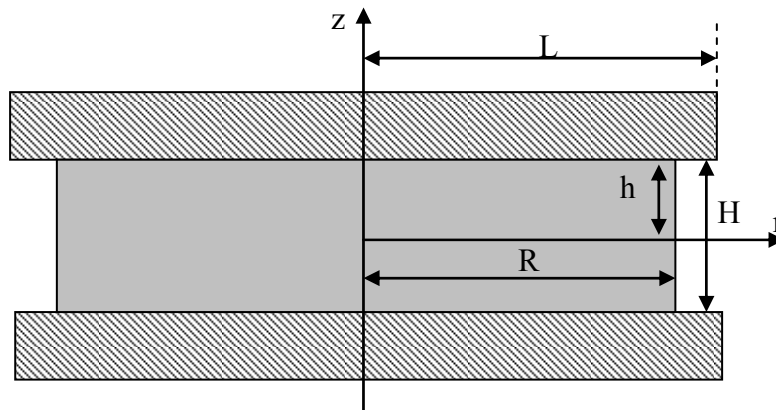


Figure 52-1 : Système de coordonnées et dimensions de base utilisés pour décrire l'écoulement sous écrasement axisymétrique.

Dans le cas d'un matériau visqueux, l'extension biaxiale uniforme avec un taux de compression donné par  $\dot{\epsilon} = \dot{H} / H$  (avec  $\dot{H}$  la vitesse relative des plaques) a un champ de vitesse de la forme :

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_r \\ v_\theta \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\dot{\epsilon}r}{2} \\ 0 \\ \dot{\epsilon}z \end{pmatrix} \quad 5.20$$

Auquel on peut associer le tenseur des contraintes :

$$\underline{\underline{\tau}} = 2\eta(\dot{\gamma}) \begin{pmatrix} -\frac{\dot{\epsilon}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\epsilon}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad 5.21$$

Avec  $\eta(\dot{\gamma})$  une fonction de la viscosité où  $\dot{\gamma} = \sqrt{3}|\dot{\epsilon}|$  dans le cas d'un écoulement uniaxial de compression.

A partir de l'équation de la conservation des moments et en négligeant les forces de gravité et la tension de surface, on peut écrire la contrainte à l'interface entre la plaque et le fluide :

$$\sigma_{zz} = -p + \tau_{zz} \quad 5.22$$

De plus en considérant la continuité des forces normales à l'interface entre le fluide et l'air, il vient :

$$\sigma_{rr} = -p + \tau_{rr} = -p_0 \quad 5.23$$

Avec les équations 5.21 et 5.22, 5.23 devient :

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} &= -p_0 + 2\eta(\dot{\gamma}) \left( \dot{\epsilon} + \frac{\dot{\epsilon}}{2} \right) \\ &= -p_0 + 3\eta(\dot{\gamma})\dot{\epsilon} = -p_0 + 3\eta(\sqrt{3}|\dot{\epsilon}|)\dot{\epsilon} \end{aligned} \quad 5.24$$

La contribution de  $p_0$  est le plus souvent négligée au regard de la contrainte due à la déformation.

Pour le système de coordonnées choisi, on peut écrire l'équation généralisée du cisaillement dans le cas d'un fluide non-Newtonien à volume constant sans glissement et en prenant en compte les effets inertiels, le champ de vitesse est de la forme :

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\dot{h}rf'(z,t) \\ 0 \\ \dot{h}f(z,t) \end{pmatrix} \quad 5.25$$

Avec dans notre cas l'expression de  $f(z,t)$  de la forme suivante :

$$f(z,t) = \frac{z}{2h} \left( 3 - \frac{z^2}{h^2} \right) \quad 5.26$$

On déduit alors le champ des taux de déformation :

$$\underline{\underline{D}}(r,z) = \frac{3\dot{h}}{4h} \begin{pmatrix} \frac{z^2}{h^2} - 1 & 0 & \frac{rz}{h^2} \\ 0 & \frac{z^2}{h^2} - 1 & 0 \\ \frac{rz}{h^2} & 0 & 2 \left( 1 - \frac{z^2}{h^2} \right) \end{pmatrix} \quad 5.27$$

Et l'expression généralisée du cisaillement en tout point :

$$\dot{\gamma}(r,z) = \frac{3\dot{h}}{h^3} \sqrt{\frac{r^2 z^2 + 3(h^2 - z^2)^2}{2}} \quad 5.28$$

Le problème restant au niveau de la mesure de la vitesse d'écrasement de la goutte de matériau étudiée représentée dans l'équation 5.28 par la dérivée de la distance  $h$  entre les plaques.

Cette équation montre cependant l'évolution du gradient de vitesse dans les directions  $r$  et  $z$  entre les deux plans (Figure 52-2). On peut donc s'attendre à certains problèmes de visualisation lors de l'écrasement de la goutte de matériau modèle par la lamelle, dus aux vitesses élevées atteintes par les gouttes dans les premiers instants de l'écoulement.

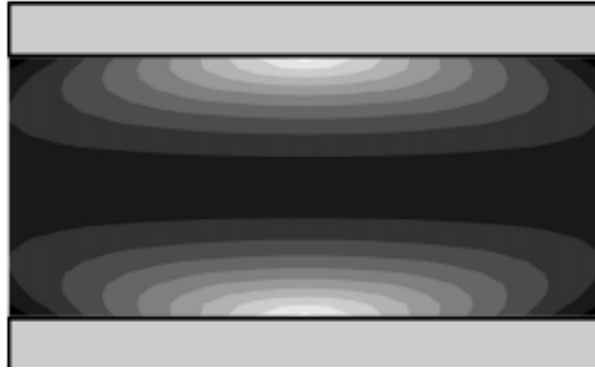


Figure 52-2 : Gradient de vitesse généralisé calculé à partir de l'équation 5.28. Les zones noires correspondent aux gradients de vitesse les plus élevés.

## 5.2.2 Visualisation de la structure

### i. Principe du contraste de phase

La microscopie en lumière ordinaire nous montre les différences de teintes de gris (de couleur) entre un objet et son milieu. Un objet incolore et transparent d'indice de réfraction  $n$  et d'épaisseur  $e$  dans un milieu incolore et transparent d'indice de réfraction  $n'$  est à peu près invisible sauf si le bord de l'objet produit une diffraction importante. Dans ces conditions, un rayon lumineux qui traverse l'objet suit un chemin différent de celui qui traverse uniquement le milieu on dit alors que l'objet a une différence de phase.

Cette différence de phase s'exprime par l'équation:

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda} \quad 5.29$$

La différence de phase  $\varphi$  est:

- proportionnelle à la différence de chemin optique  $\Delta$ .
- inversement proportionnelle à la longueur d'onde  $\lambda$ .

La microscopie en contraste de phase est un système optique qui transforme la différence de phase en intensité de gris permettant ainsi de voir des objets autrement invisibles. Le système optique est composé de deux anneaux dits de phase. Un de ces anneaux est placé dans l'objectif tandis que l'autre est dans le condensateur.

### ii. Ecrasement entre lame et lamelle

Les observations de matériaux hétérogènes opaques nécessitent l'obtention d'une épaisseur d'échantillon relativement fine (expérimentalement  $10\mu\text{m}$ ), c'est pourquoi nous utiliserons le

couple lame-lamelle pour observer nos échantillons. Le matériau sera donc écrasé par la lamelle sans pression extérieure, le seul poids de la lamelle suffit à écraser doucement le matériau lui permettant de s'écouler pendant un temps assez long entre les deux plaques. Il faut également choisir des matériaux ni trop visqueux (risque de bloquer l'écrasement avant d'atteindre l'épaisseur de visualisation), ni pas assez (temps de visualisation écourté et influence d'un écrasement rapide sur le matériau). Il est important de bien doser le volume de l'échantillon. En effet, si le volume est trop important, le matériau atteignant les bords de la lamelle est arrêté par les forces dues à la tension interfaciale de l'échantillon. Cet écrasement s'apparente donc à du « squeeze flow » ou écoulement sous écrasement.

Le matériel de mesure utilisé dans cette partie se compose d'un microscope à contraste de phase de marque Leica® et du couple lame/lamelle. Les dimensions caractéristiques de ce couple sont :

Pour la lame : longueur, 76 mm, largeur, 26 mm et épaisseur, 1 mm.

Pour la lamelle : Longueur, 26 mm, largeur, 26 mm et épaisseur, 0.5 mm.

Le poids de la lamelle de verre est donc de 0.845 g et la contrainte appliquée par celle-ci va varier en fonction de la surface en contact avec le fluide, la quantité initiale de fluide à échantillonner est donc très importante.

Les grossissements disponibles sur le microscope sont 10x, 20x et 40x.

### 5.2.3 Résultats

#### i. Protocole avant visualisation

Les observations réalisées à l'aide de ce matériel suivront le protocole suivant : En premier lieu une faible quantité de matériau à étudier est déposée au centre de la lame (partie inférieure). Puis nous posons le plus horizontalement possible la lamelle (partie supérieure) sur l'échantillon. La lamelle écrase le matériau à une vitesse dépendante de la structure du matériau. Les observations peuvent commencer lorsque l'épaisseur entre la lame et la lamelle est d'environ 40µm.

#### ii. Observation de la structure

La définition du microscope Leica n'étant pas suffisante pour observer directement les interfaces eau-huile, eau-argile ou eau-argile-huile, nous réalisons des émulsions grossières dans le but d'avoir une taille de goutte de l'ordre de la dizaine de micromètres dans lesquelles on a préalablement dispersé des particules d'argile modifiées. Puis nous observons ces systèmes sous microscope avec le plus fort grossissement (40x).

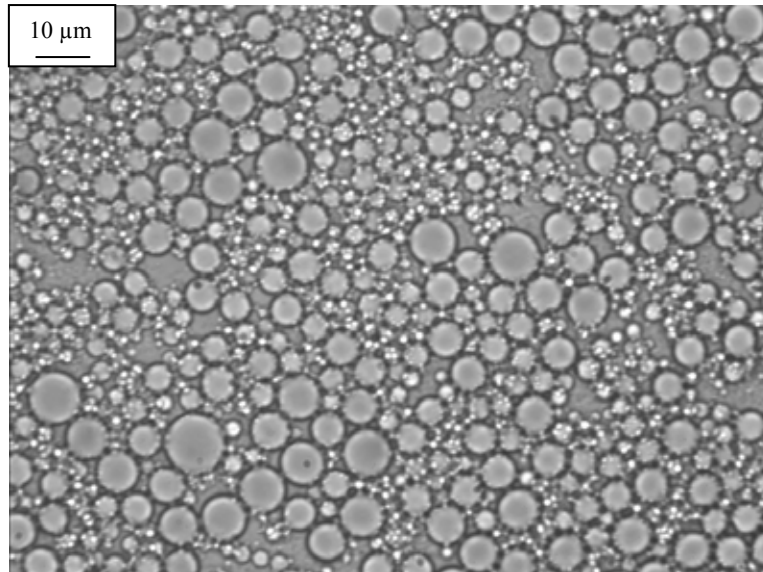


Figure 52-3 : Observation d'une émulsion grossière en présence de particules d'argile modifiée.  
(Grossissement 40x).

La figure 52-« permet de discerner la structure formée. On peut voir que des liens existent entre les gouttes de l'émulsion. Nous pouvons supposer que l'argile vient se positionner aux interfaces entre gouttes pour créer des ponts les reliant les unes aux autres. Il faut remarquer que l'on est ici dans le cas d'une émulsion diluée avec une fraction volumique d'argile de moins de 1%.

### iii. Écoulement sous écrasement

Ici, nous voulions dans un premier temps pouvoir accéder à une visualisation de la structure de nos matériaux modèles. Le matériel n'était donc pas prévu pour réaliser des expériences contrôlées en " Squeeze Flow ".

Pour pouvoir réaliser une observation du matériau, il faut une épaisseur maximale de 40μm. A partir de cette distance entre les plaques de verre, nous pouvons voir évoluer l'écoulement en fonction du temps.

### **Evolutions temporelles**

Au début de l'observation (dans les premières secondes), l'écoulement est multidirectionnel à partie du centre de l'échantillon dans le plan entre la lame et lamelle (voir figure 52-2). Le matériau modèle apparaît homogène lors de son écoulement relativement lent (Figure 52-4 a.). Puis des zones d'écoulement préférentiel apparaissent (Figure 52-4 b.).

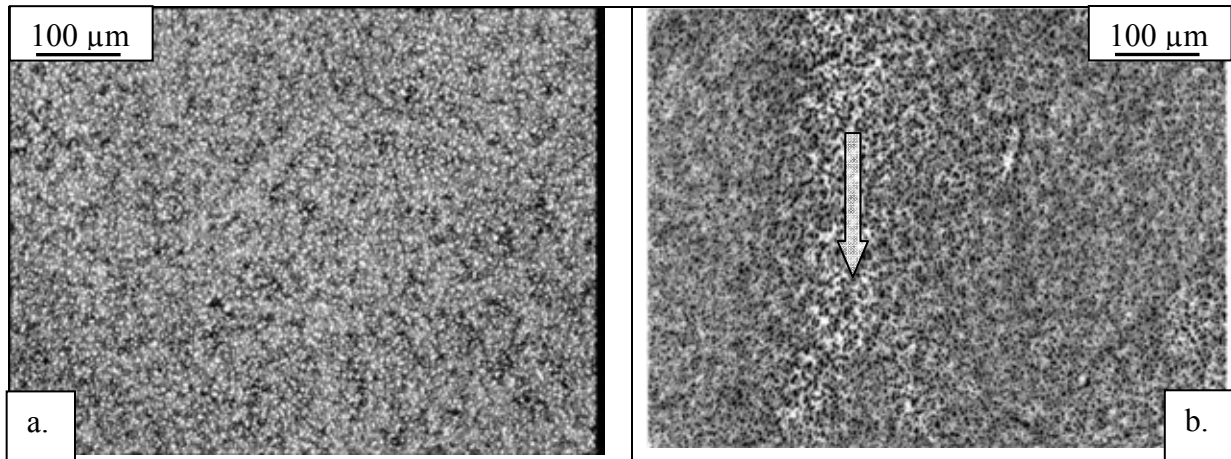


Figure 52-4 : Images de l'émulsion 50/50 – 2 au début de l'écoulement sous écrasement, a. écoulement homogène et b. écoulement induit dans une direction préférentielle (suivant la flèche).  
(Grossissement x10)

La contrainte exercée sur le matériau diminuant en fonction de l'étalement de ce dernier, la structuration va peu à peu ralentir l'écoulement de certaines parties mais induire une localisation du cisaillement entre ces parties plus ou moins structurées.

Les zones d'écoulement préférentiel vont être de plus en plus nombreuses et de plus en plus marquées sur une période relativement longue (environ 10 min). La concentration en gouttes à l'intérieur des zones en écoulement va progressivement diminuer et donc le cisaillement augmenter. Comme le montre les Figures 52-5 a. et b., des zones fortement structurées vont croître et des zones peu concentrées assimilables à des fractures vont se créer.

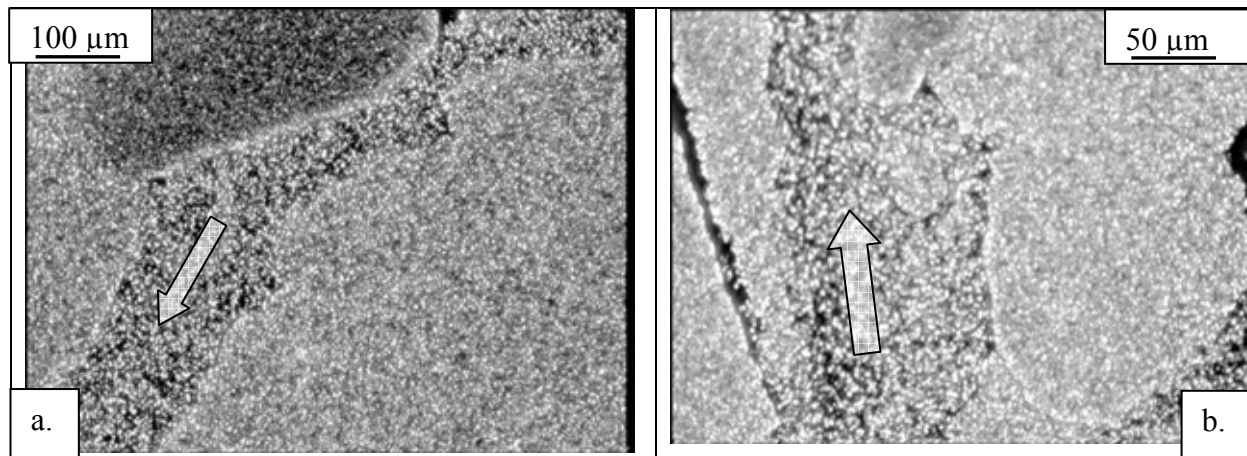


Figure 52-5 : Images de l'émulsion 50/50 – 2 après quelques minutes d'écoulement, écoulement dans une zone préférentielle autour de parties structurées a. (x10) et b. (x20).

Ensuite, les observations au-delà de 10min d'écoulement montrent la formation de fractures au sein du matériau (Figures 52-6 a. et b.), contrastant avec des zones fortement structurées.

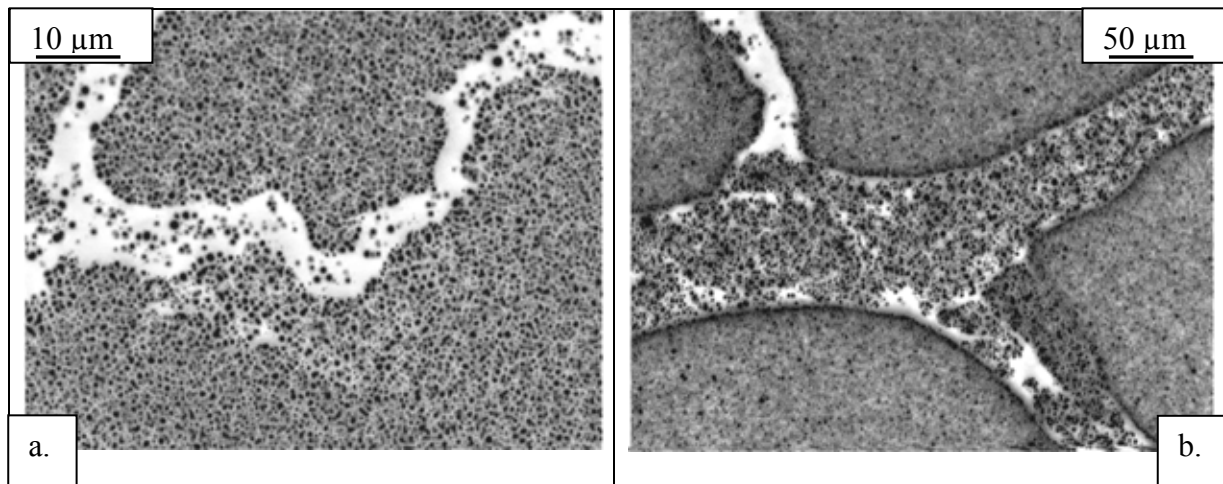


Figure 52-6 : Images en négatif de l'émulsion 50/50 – 2 après 10 minutes d'écoulement, Apparition de canaux autour de parties structurées a. (x40) et b. (x20).

Il est important de noter que l'on peut visualiser des agrégats de différentes tailles évoluant dans ces fractures en régime dilué (Figure 52-6 b.).

#### 5.2.4 Emulsions pures

Nous avons également cherché à obtenir des informations sur les matériaux sans argile que nous nommons émulsions pures. Nous avons alors observé deux émulsions la première est concentrée à 50% et la seconde à 70%.

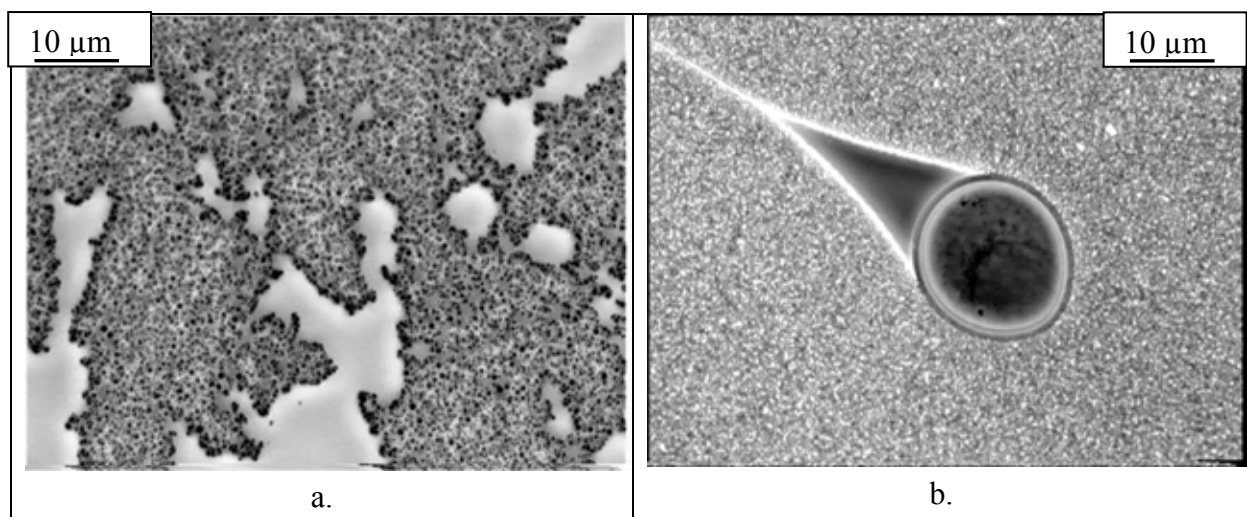


Figure 52-7 : a. Emulsion pure à l'arrêt (50/50) présentant des agrégats, b. Emulsion pure (70/30) en écoulement autour d'un obstacle (bulle d'air).

La figure 52-7 a. fait apparaître un système de gouttes flocculées pour une émulsion pure concentrée à 50%. Il est tout à fait logique d'obtenir ce type d'observation au repos puisque les tensioactifs recouvrant les gouttes vont être plus attirés par les molécules de surfactant que par le milieu organique qui les entoure. On peut également supposer que cette structure est



extrêmement fragile, le matériau a alors un seuil d'écoulement très faible qui devient difficile à mesurer. Lorsque l'on augmente la concentration en gouttelettes, nous n'observons plus d'agrégats mais un matériau homogène à l'arrêt et en écoulement (Figure 52-7 b.). On se rend bien compte ici que le seuil de cette émulsion concentrée à 70% va prendre son origine physique dans sa compacité. On va être en effet dans les conditions du « jamming » ou blocage des gouttes discutées au chapitre 4.

### 5.2.5 Discussion

Des observations identiques sont présentes dans la littérature, Varadan et al. [104] font état de telles structures pour des gels concentrés de silices. L'apparition de fractures semble être dépendant de la fraction volumique en phase dispersée comme l'indique Mason et al. [67] pour des émulsions concentrées à plus de 70%.

Ces observations qualitatives de la structure formée dans un échantillon modèle montrent une hétérogénéité en concentration de phase dispersée évoluant au cours du temps [49]. Cette évolution est marquée chronologiquement par la création aux premiers instants, après une phase d'écoulement homogène, de zones d'écoulement préférentielles qui vont montrer des vitesses d'écoulement plus importantes que le reste du matériau. Ceci va conduire à la diminution de concentration dans ces zones pour des temps allant de quelques secondes à une dizaine de minutes, puis lorsque la concentration en gouttelettes mélangées à l'argile devient trop faible, il reste des canaux de différentes largeurs. Les comportements rhéologiques décrits pour les différents systèmes modèles ne peuvent être comparés à ces observations du fait de la grande différence entre les deux types d'expériences. On peut juste supposer ici que l'interface fortement marquée entre la zone liquide et la zone solide observée par vélocimétrie IRM peut être due à des fractures similaires à nos observations en écoulement sous écrasement. Cependant, nous avons confirmation ici de l'agrégation des gouttes entre elles.

### 5.3 Conclusion

Issue d'une méthode innovante notamment au niveau de la séparation des espèces, les mesures locales de densités ont montré l'apparition d'hétérogénéités sous cisaillement dans notre géométrie Couette. Ces mesures locales, les premières réalisées sur des systèmes aussi concentrés, montrent une croissance de la concentration en phase dispersée proche du cylindre interne en rotation donc dans la zone de forts cisaillements. Nous avons ensuite montré la corrélation entre la localisation du cisaillement d'une part et la zone où les hétérogénéités apparaissent. En étudiant la cinétique du phénomène, nous montrons que les hétérogénéités n'apparaissent qu'après la localisation du cisaillement dans l'entrefer donc une fois que le régime permanent d'écoulement est atteint. Ceci implique que nos résultats et donc leur analyse ne sont pas à remettre en cause.

Les essais de visualisation de structure aux échelles en jeu ici sont délicats dans le sens où la taille des gouttes correspond à la limite de visualisation des appareils optiques dont nous disposons. De plus l'opacité des matériaux modèles rend impossible toute visualisation sans

avoir recours au contraste de phase. Cependant, nous avons réussi à observer la structuration du matériau sous cisaillement induit par l'écrasement de ce dernier entre deux plans. La cinétique de cette structuration fait apparaître plusieurs phases montrant le pouvoir structurant de nos matériaux modèles. A la fin des canaux de phase continue apparaissent et peuvent s'expliquer de deux manières différentes : Premièrement la phase continue a filtré à travers le matériau structuré qui se comporte alors comme un matériau poreux, ou la migration des gouttes vers les zones structurées a induit de la fracturation et donc les canaux. D'autres techniques de visualisation ont été testées (tomographie X) sans donner de résultats ou simplement envisagées (Diffusion de Neutron au Petits Angles ou microscopie électronique) sans pouvoir être utilisées sur nos matériaux.



## Chapitre 6

### Interprétation structurelle

Nous avons vu au chapitre précédent qu'il n'était pas évident de réaliser des observations ou mesures directes sur la structure des matériaux modèles suivant différentes techniques. Cependant, nous pouvons revenir sur certains de nos résultats obtenus à la fois sur le matériau réel et sur les matériaux modèles en les analysant en fonction de leurs structures sous-jacentes. Nous allons dans un premier temps définir cette structure en réalisant des mesures rhéologiques susceptibles d'éliminer certaines hypothèses.

#### 6.1 Structure

##### Hypothèses

Dû à sa formulation complexe (plus d'une dizaine de constituants) et empirique, il n'est pas évident d'interpréter les résultats rhéologiques obtenus sur la boue de forage en terme de structure. La physicochimie de ces systèmes fait intervenir différents stabilisants pour l'émulsion, un agent mouillant et différents solides de différentes tailles. Cependant, les propriétés de thixotropie qui nous intéressent ici et que nous avons étudiées en détails dans le chapitre 3 sont principalement dues à l'ajout des particules d'argiles organophiles. La surface des argiles est classiquement chargée négativement ce qui les rend solubles dans l'eau. La modification organophile est due au greffage de chaînes de polymères sur leurs surfaces, recouvrant les argiles de chaînes carbonées. Ces argiles ainsi modifiées sont solubles dans les milieux organiques comme l'huile de l'émulsion inverse qui constitue la base des fluides de forage à l'huile. Toutefois, cette modification n'est pas complète à 100% et peut entraîner une polarité résiduelle qui leur permet de garder une attirance limitée pour le milieu aqueux. Les tensioactifs utilisés pour stabiliser l'émulsion agissent de même en recouvrant la surface de la goutte par une couche de chaînes carbonées. On peut supposer trois origines physiques pour la microstructure de ce fluide. Soit la thixotropie, et donc la structure, est due à la formation d'un réseau argileux pur sans interactions avec les gouttes. Soit les argiles modifiées viennent s'agréger entre les gouttes, via les chaînes carbonées, pour former des liens structuraux entre celles-ci et ainsi former une structure à longue portée. Et enfin, soit la microstructure est due à la combinaison des deux précédentes, c'est-à-dire à la fois un réseau argileux et des liens argiles – gouttes. Ces hypothèses sont schématisées très simplement sur la figure 61-1. Le cas réel est bien différent puisque par formulation, le nombre de particules élémentaires d'argile par gouttes varie entre environ 5000 et 800 quand la concentration varie de 20 à 70%.

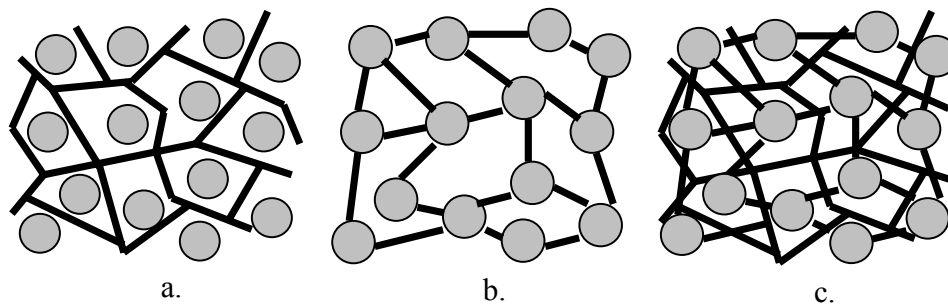


Figure 61-1 : Représentation schématique de nos hypothèses sur la structure des matériaux modèles avec a. un réseau purement argileux sans interactions avec les gouttes, b. création de liens argileux entre les gouttes uniquement et c. création de liens et d'un réseau argileux.

## Suspension d'argile

Nous avons voulu tester la première et la troisième hypothèse (Figure 61-1 a. et c.) en réalisant des fluages sur une suspension d'argile organophile concentrée à 3% dans de l'huile suivant le protocole décrit au chapitre 2 pour le rhéomètre Bolhin (Figure 61-2).

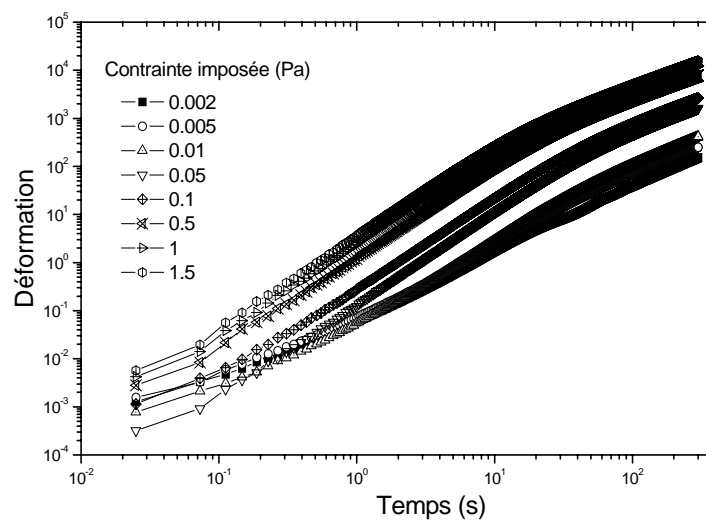


Figure 61-2 : Evolution de la déformation au cours du temps pour différents niveaux de contraintes sur une suspension d'argile organophile (3% du volume d'huile).

Nous observons que l'évolution temporelle de la déformation est similaire pour les différents niveaux de contrainte appliqués : les courbes ont une pente finale égale à 1 ce qui signifie que le matériau s'écoule en régime permanent et ce quelle que soit la contrainte appliquée dans la gamme  $[2 \cdot 10^{-3} : 1.5 \text{ Pa}]$ . Nous pouvons conclure que la suspension d'argile n'a pas de seuil d'écoulement mesurable, elle ne fait pas apparaître de propriétés thixotropes comparables à celles observées sur les matériaux modèles, comme la bifurcation de viscosité par exemple. Ici il n'y a pas de structure induite par l'argile. Nous pouvons d'ores et déjà rejeter les hypothèses représentées sur les figures 61-1 a. et c..

## Incorporation de gouttelettes

Pour définir l'influence de l'inclusion gouttelettes de saumure, nous ajoutons dans la suspension d'argile étudiée 5% de gouttes par rapport au volume d'huile. Nous appliquons sur ce matériau le même protocole de mesures en fluage que précédemment mais à des niveaux de contraintes différents.

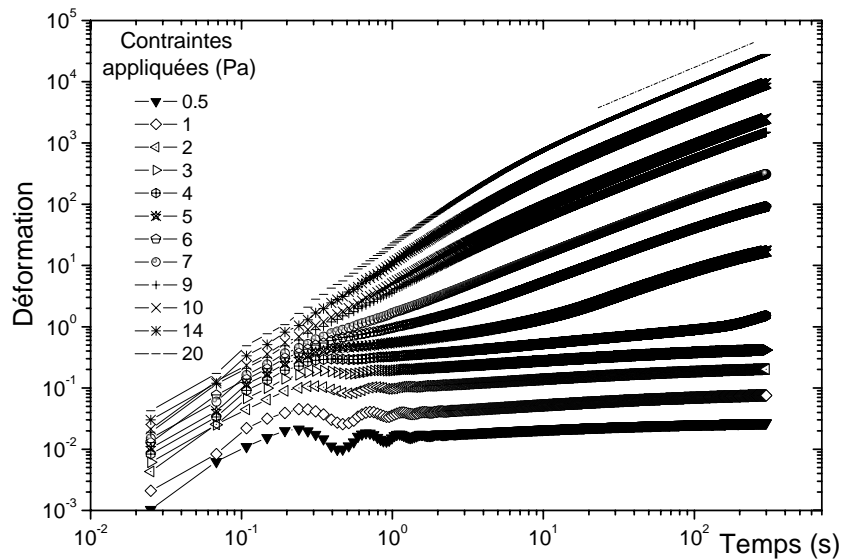


Figure 61-3 : Evolution de la déformation au cours du temps pour différents niveaux de contraintes sur une suspension d'argile organophile (3% du volume d'huile) avec 5% en volume de gouttes dispersées.

Le résultat est représenté sur la figure 61-3. Les courbes en fluage pour des contraintes supérieures à 4 Pa ont un comportement similaire à celle de la suspension seule, le matériau s'écoule en régime permanent. Mais en dessous de cette valeur, la pente finale de la déformation en fonction du temps est nulle, le matériau est à l'arrêt. Nous avons donc ici un matériau ayant une transition liquide / solide au niveau de la bifurcation de viscosité pour une contrainte seuil appliquée entre 3 et 4 Pa. L'ajout de seulement 5 % de gouttes a complètement modifié le comportement rhéologique de la suspension, ce que nous confirmons en comparant les rhéogrammes apparents reconstruits à partir des fluages ci-dessus pour un temps de 300s (Figure 61-4).

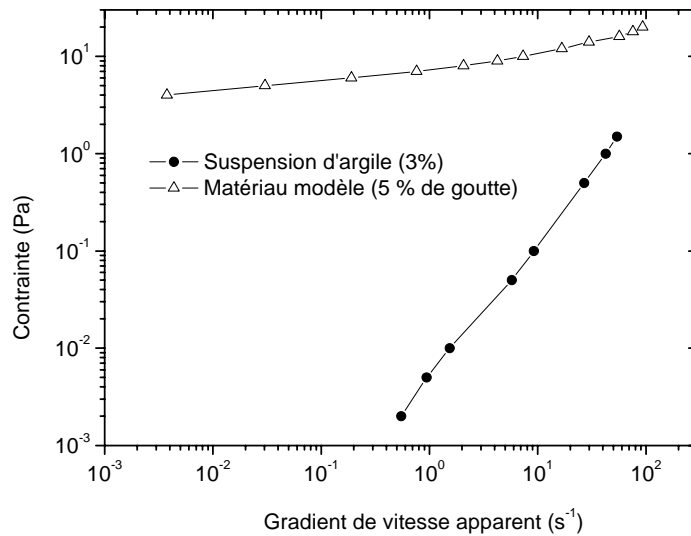


Figure 61-4 : Rhéogrammes apparents de la suspension d'argile à 3% et de cette dernière avec ajout 5 % de gouttes (données issues des figures 61-2. et 61-3).

La figure 61-4 nous montre le changement radical de comportement rhéologique entre les deux matériaux considérés. La suspension d'argile seule a un comportement newtonien tout au long de la gamme de contraintes considérées. La même suspension avec 5% de gouttelettes a un comportement de fluide à seuil. Nous pouvons également noter l'apparition d'un gradient de vitesse critique de valeur  $3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , en dessous duquel nous ne pouvons obtenir d'écoulement permanent.

La seule hypothèse structurale qui pourrait permettre une description de l'ensemble de ces résultats est la seconde (Figure 61-1 b.). Elle correspond à la création de liens argileux entre les gouttes de saumures.

Nous allons maintenant reprendre certains de nos résultats rhéologiques en les analysant d'un point de vue structurel.

## 6.2 Fluctuations de vitesse dans le régime transitoire du matériau réel

Sur les figures 33-5 et 33-8, nous avons observé des fluctuations de vitesses plus grandes que l'incertitude de mesure de l'IRM ( $10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ). Ici, une explication possible de ce phénomène est que la structuration commence par la création d'agrégats au sein de la zone où la viscosité croît. Ces derniers sont suivant notre représentation de la structure formés de quelques gouttes reliées par des liens argileux. Durant la phase d'arrêt, ces agrégats deviennent de plus en plus grands et peuvent se mettre en rotation d'une manière rigide au lieu d'être cisailés. Ainsi, du à cette rotation, les régions externes de ces agrégats peuvent donner parfois des vitesses supérieures à celles attendues. Lorsque la viscosité apparente dans cette région augmente, les agrégats croissent de plus en plus et conduisent à un phénomène de percolation qui induit un

arrêt global du matériau dans une certaine zone. Dans un bon accord avec cette interprétation, les résultats avec un temps de repos montrent des fluctuations plus importantes dans le temps, ce qui suggère que le matériau est plus proche de son état solide au démarrage de la mesure. Pour des temps de repos plus importants, on peut s'attendre à ce que le matériau ne redémarre pas dans la région B, indiquant par là même qu'une structure suffisamment rigide a été formée.

Ainsi, la boue de forage paraît se restructurer sous la forme d'un solide à la structure complexe qui semble cependant facile à casser pour permettre au matériau de s'écouler. Ceci suggère que la rigidité de la structure est assurée par un grand nombre de liens plutôt que la force de ces derniers. Dans ce contexte, l'hypothèse que cette structure solide soit formée par un réseau de gouttelettes connectées par de faibles liens via les particules d'argile est cohérente avec les observations décrites ci-dessus concernant les caractéristiques initiales de l'écoulement : en premier quelques liens sont créés, qui tendent à augmenter la viscosité apparente de la boue qui malgré tout prend le comportement d'un simple fluide en loi de puissance ; alors les agrégats percolent entre eux et forment un réseau continu de gouttelettes reliées, et le matériau commence à montrer un comportement solide ; enfin, ce solide est continûment cassé mais le nombre moyen de liens créés continue d'augmenter et donc la rigidité du matériau augmente et provoque l'arrêt de l'écoulement dans la région B.

### 6.3 Courbes d'écoulement locales en régime permanent des matériaux modèles

Nous avons mesuré les courbes d'écoulement locales dans le régime permanent pour nos matériaux modèles à différentes fractions volumiques en phase dispersée (Figure 44-4). Nous avons montré que les régimes permanents de ces matériaux étaient marqués par l'existence d'une discontinuité sur les courbes d'écoulement locales à des valeurs de gradients de vitesse critiques. Nous avons relevé la valeur de ces derniers et également la valeur des contraintes critiques correspondantes en dessous desquelles nous ne pouvons obtenir de régime permanent (Figure 44-5 a. et b.). Ces mesures montrent que le gradient de vitesse critique n'évolue pas de manière significative avec la fraction volumique en gouttelettes alors que le seuil augmente de 10 Pa entre  $\phi = 40\%$  et  $\phi = 70\%$ . A partir de la description de la structure réalisée précédemment, nous allons essayer de relier ces mesures rhéologiques à la microstructure du matériau.

Concernant l'évolution du gradient de vitesse critique, il est probable que dans notre cas l'éloignement entre les gouttes dû à la diminution du nombre d'entre elles lorsque l'on baisse  $\phi$  n'induit pas de changement significatif sur la discontinuité des courbes d'écoulement locales dans le régime permanent. En fait nous pouvons supposer que lorsque l'on augmente l'espace de mobilité des argiles i.e. en augmentant la distance entre gouttes, les particules d'argile vont pouvoir créer plus facilement et plus rapidement des liens entre les gouttes et donc de former des agrégats de taille croissante. Lorsque la taille des agrégats atteint une taille critique où le contact entre agrégats devient possible, le système percole et l'écoulement



du matériau s'arrête. Nous ne pouvons malheureusement pas vérifier expérimentalement cette supposition.

Concernant l'élévation du seuil de 10 Pa nous pouvons nous référer à l'augmentation du seuil pour les émulsions. Celui-ci est nul pour des concentrations en gouttes inférieures à 50 % et sature à l'approche de la concentration correspondant à l'empilement maximal, dans le cas où les gouttes sont indéformables [64, 66]. Nous pouvons dire que : pour nos matériaux modèles, dans le cas des concentrations inférieures à 50%, le seuil est induit par les liens argileux entre les gouttes. La résistance à la rupture des liens est alors responsable du seuil d'écoulement mesuré. Au dessus de 60 %, le seuil doit avoir pour origine le blocage des gouttes dû à l'approche de l'empilement maximal mais cet effet est limité par la présence des plaquettes d'argiles aux niveaux des interfaces eau / huile. Enfin entre 50 et 60 %, les deux effets sont à prendre en compte.

Ici des mesures seraient nécessaires pour déterminer par exemple la résistance à la rupture du lien argileux. Il est cependant délicat d'utiliser certaines techniques en milieu organique.

#### 6.4 Régime transitoire des matériaux modèles

Comme pour le matériau réel nous pouvons supposer que la création d'une phase solide lors du régime transitoire (Figure 42-2) passe par la naissance d'agrégats dans une partie de l'entrefer soumise à un gradient de vitesse donné. Puis progressivement les agrégats percolent et entraînent la croissance de la zone solide à l'arrêt. Nous sommes donc en présence d'un front de percolation dû à la création d'agrégats réalisés par les liens argileux entre les gouttelettes. Ce front progresse de la paroi externe vers le cylindre interne jusqu'à une position d'équilibre correspondant à la transition liquide / solide en régime permanent. Cette explication est des plus logique puisque la vitesse locale dans la zone transitoire décroît avec le temps pour une position donnée alors que la contrainte reste fixe pour cette position. On a donc un « front de solidification » qui se propage. Il est représenté par la position où la vitesse devient nulle dans l'entrefer. Cette hypothèse est représentée sur la figure 64-1. Cette description du système explique les différents temps de structurations sous cisaillement en fonction de la variation de la fraction volumique en gouttelettes.

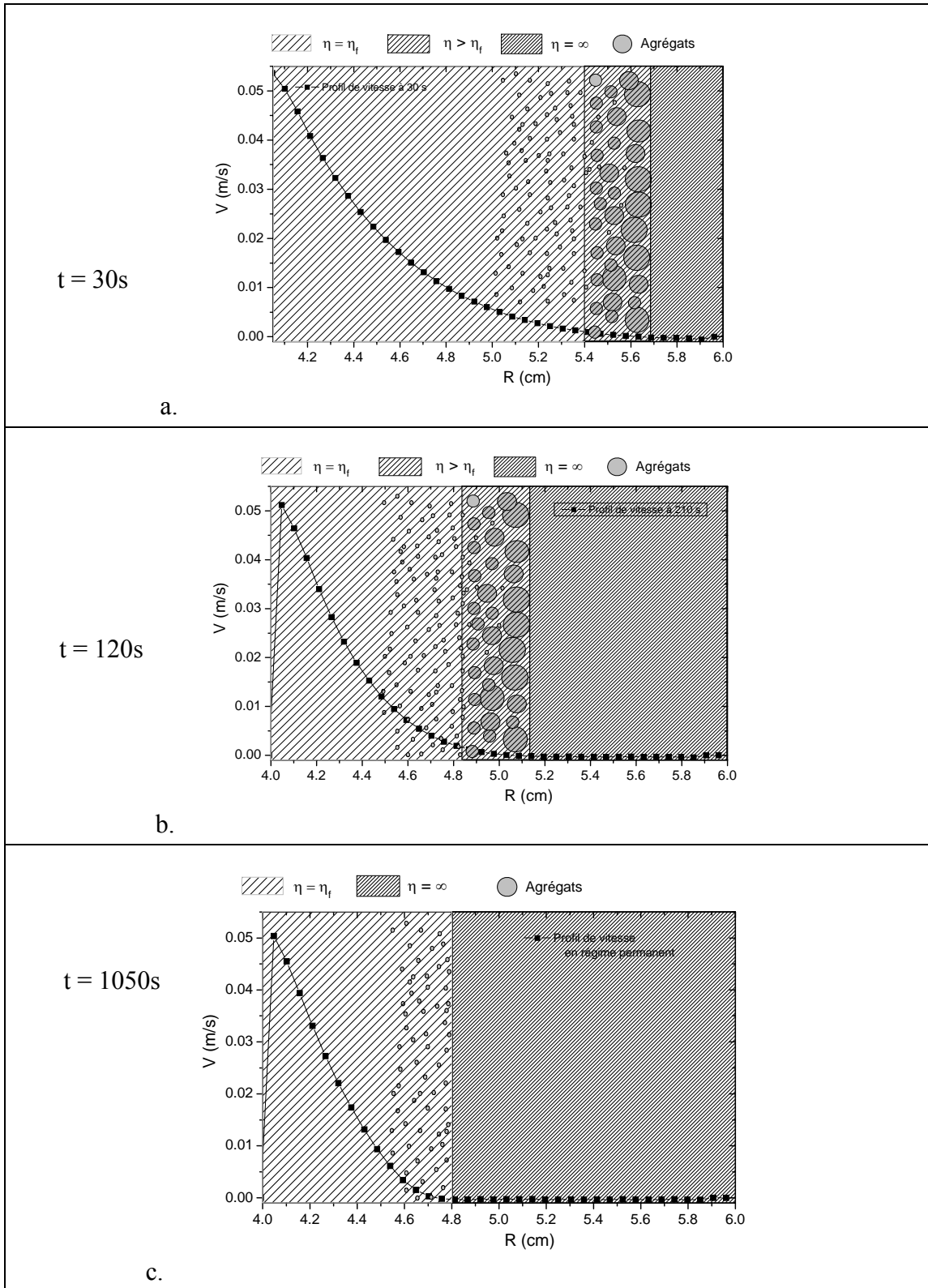


Figure 64-1 : Schématisation de l'hypothèse d'un front de percolation suivant différents temps et basé sur les profils de vitesse obtenus en vélocimétrie par IRM pour le matériau modèle avec  $\phi = 70\%$ , a. après 30s, b. après 210s et c. en régime permanent (1050s).

## 6.5 Elasticité et structure

Sur la figure 42-1, nous avons mesuré les modules élastiques d'une émulsion avec 70% de phase dispersée avec et sans argile organophile. Nous avons pu observer une augmentation de  $G'$  avec le temps pour l'émulsion chargée en particules d'argile organophile alors que le module élastique de l'émulsion pure ne varie que très peu au cours du temps. Les propriétés élastiques de l'émulsion chargée sont donc fortement augmentées par la présence des particules d'argiles dans le système. Cette augmentation est corrélée par la capacité du système à créer une structure au cours du temps, en d'autres termes, au nombre de liens entre les gouttes pouvant augmenter l'élasticité du matériau modèle.

Nous avons démontré que l'évolution du module élastique pour l'ensemble de nos systèmes modèles pouvait être généralisée lors d'une remise à l'échelle faisant intervenir deux paramètres (Figure 42-4). Nous allons nous intéresser à l'évolution de l'un de ces paramètres :  $G_0(\phi)$ . Celui-ci représente l'évolution de l'élasticité initiale des systèmes modèles dans nos conditions expérimentales et en fonction de la fraction volumique en phase dispersée. Sur la figure 42-5, nous pouvons voir que ce paramètre n'évolue pas de manière importante alors que la fraction volumique en phase dispersée augmente fortement. On s'attend ici à obtenir une divergence de ce paramètre proche de la concentration correspondant à l'empilement maximal de sphère monodisperse. Nous pouvons à partir d'une représentation simplifiée de la structure retrouver théoriquement ce paramètre  $G_0(\phi)$ .

Prenons un réseau cubique simple d'arrête de longueur  $l$ , de gouttes de rayon  $a$ , reliées entre elles par des liens argileux d'élasticité  $k$  et de longueur  $(l-2a)$  (Figure 65-1)

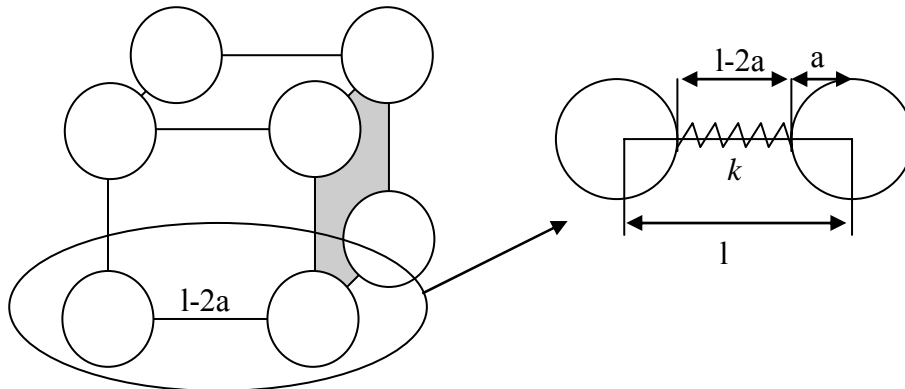


Figure 65-1 : Représentation d'une maille élémentaire d'un réseau cubique simple et des longueurs caractéristiques du réseau.

Le volume de cette maille élémentaire est  $V_c = l^3$ , elle contient au totale 1 goutte complète de volume  $V_g = \frac{4}{3} \pi a^3$ . La fraction volumique s'exprime alors comme le rapport du volume de la goutte sur le volume de la maille élémentaire :

$$\phi_g = \frac{4}{3} \pi \frac{a^3}{l^3} \quad 6.10$$

La contrainte macroscopique est le rapport de la force appliquée sur la surface  $l^2$  d'une paroi du cube :

$$\tau^M = \frac{F}{l^2} \quad 6.11$$

Et la force s'exprime en fonction de la raideur du ressort équivalent à la plaquette d'argile et en fonction de la déformation subie dans le cas des gouttes non déformables :

$$F \sim k \frac{\delta(l-2a)}{l-2a} \sim k \frac{\delta l}{l-2a} \quad 6.12$$

Avec la déformation  $\gamma$  subit par un élément de longueur  $l$  :  $\gamma = \delta l/l$ .

On a alors l'expression de la contrainte macroscopique suivante :

$$\tau^M \sim \frac{k\delta l}{(l-2a)l^2} = \frac{k\gamma}{l(l-2a)} \quad 6.13$$

Ou encore en fonction de  $G$  et  $\phi$  :

$$G = \frac{\tau^M}{\gamma} \sim \frac{ka^2}{a^2 l^2 \left(1 - \frac{2a}{l}\right)} \sim \frac{k}{a^2} \frac{\phi^{2/3}}{1 - \alpha \phi^{1/3}} \quad 6.14$$

La constante  $k/a^2$  représente les liaisons argiles / gouttes, dans la suite nous posons  $G_0^k = k/a^2$ , et  $\alpha$  est un paramètre morphologique que nous déterminons en considérant l'empilement maximal que peut atteindre le système  $\phi_m$  :

$$\alpha = \frac{1}{\phi_m^{1/3}} \quad 6.15$$

On a alors :

$$\frac{G}{G_0^k} = \frac{\phi^{2/3}}{1 - \left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{1/3}} \quad 6.16$$

Nous traçons alors cette fonction de  $\phi$  pour  $\phi_m = 0.64$  dans le cas du réseau cubique simple, et nous la comparons à l'évolution de  $G_0(\phi)$  puisque ce dernier correspond à  $G$  (Figure 65-2) :

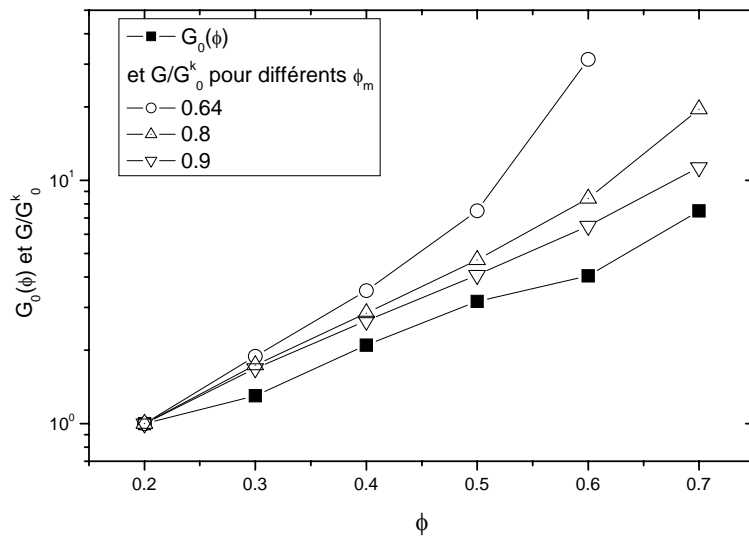


Figure 65-2 : Valeurs expérimentales de  $G_0(\phi)$  comparées au modèle de maille cubique simple suivant l'équation 6.16 pour différents  $\phi_m$ .

La figure 65-2 montre la comparaison entre l'expérience et notre interprétation basée sur le réseau cubique simple pour  $\phi_m = 0.64$ . A cette valeur de l'empilement maximal, l'équation 6.16 diverge au contraire des valeurs expérimentales. On peut supposer que pour les concentrations proches de  $\phi_m$ , les gouttes sont empilées et compressées par la présence des argiles et vont finir par se déformer. La non sphéricité des gouttes induit une augmentation de la fraction volumique maximale pouvant être atteinte. Cette augmentation de  $\phi_m$  au-delà de 0.74 (empilement maximal de sphères monodisperses pour un réseau hexagonal compact) a pour effet de rapprocher la prédiction à partir de l'équation 6.16, des valeurs expérimentales. Nous devons cependant garder à l'esprit que le cas du réseau cubique simple est loin de représenter la réelle complexité du matériau (polydispersité relative des gouttes, effets des argiles, etc.).

Bien que très simple, cette interprétation basée sur l'existence de liens argileux élastiques entre les gouttes permet de décrire qualitativement l'évolution des modules élastiques initiaux de nos matériaux modèles à différentes fractions volumiques en phase dispersée.

## 6.6 Influence de l'ajout de particules d'argile dans une émulsion pure

Nous avons mesuré les courbes d'écoulement locales des émulsions avec et sans argile pour une concentration volumique en saumure de 70% (Figure 44-1). Le comportement observé est différent selon le matériau. Pour l'émulsion pure, la courbe d'écoulement locale peut être représentée par le modèle d'Herschel-Bulkley avec un seuil apparent de 7.5 Pa.. La courbe d'écoulement locale du matériau avec argile présente un tout autre comportement pour les

faibles gradients de vitesse. On observe un arrêt brusque au niveau du gradient de vitesse critique atteint pour une contrainte critique de 28 Pa..

Nous pouvons alors considérer que ce comportement est marqué par des effets dynamiques de croissance des agrégats au sein du matériau. Cependant nous pouvons voir ici que lorsque le cisaillement est trop important les liens argileux entre les gouttes ne peuvent être maintenus et forment alors une structure à longue portée. On retrouve le comportement de l'émulsion pure pour les gradients de vitesse élevés. Puis lorsque le cisaillement diminue, le nombre de liens pouvant être créés augmente et induit la formations d'agrégats de plus en plus grands qui finissent par percoler et former un réseau structurel dans tout l'échantillon. Ceci conduit à l'arrêt du matériau lorsque le cisaillement est inférieur à  $\dot{\gamma}_c$  qui correspond alors à un seuil de percolation dynamique.

L'ajout d'argile dans une émulsion inverse pure induit donc de forts changements structurels responsables des modifications de l'élasticité au repos et du gradient de vitesse critique apparaissant sur les courbes d'écoulement locales des différents fluides modèles. Ici nous pouvons proposer une origine physique pour le gradient de vitesse critique :

Le gradient de vitesse critique correspond à la valeur du cisaillement pour laquelle les agrégats vont avoir une taille assez grande pour leur permettre de créer un réseau structurel dans tout l'échantillon. Ce réseau structurel produit l'arrêt de l'écoulement du matériau pour des gradients de vitesse inférieurs à la valeur critique.

## 6.7 Discussion

Nous avons vu au chapitre 4 sur la figure 44-3, que les courbes d'arrêt du matériau pouvaient être réunies sur une seule courbe maîtresse démontrant l'unité du comportement rhéologique lors de la transition vers l'arrêt. Ce résultat nous indique également que l'état structurel est uniquement dépendant d'une fonction de  $t/\theta$ . D'après cette description, nous pouvons voir cette émulsion argileuse comme une suspension d'éléments reliés formant des agrégats dans un fluide interstitiel de viscosité équivalente  $\eta_0$  et de contrainte seuil  $\tau_0$ . Ce fluide interstitiel correspond au matériau modèle étudié mais non agrégé.

Nous avançons l'hypothèse qu'à un instant donné les liens argileux entre gouttes forment plus ou moins un réseau capable de piéger un certain volume de fluide interstitiel. Des modèles variés existent pour décrire la viscosité d'inclusion rigide sphérique [54, 75] mais il semble plus intéressant d'utiliser une expression dérivant de considérations sur l'énergie de dissipation dans le contexte d'une suspension visqueuse de particules agrégées comme celle de Mills et al. [71, 72, 99, 100] :

$$\eta = \eta_0 (1 - \phi_{agg}) \left( 1 - \left( \frac{\phi_{agg}}{\phi_m} \right) \right)^{-2} \quad 6.17$$

Avec  $\phi_{agg}$  un paramètre qui représente la fraction volumique de fluide interstitiel piégée dans le réseau formé par les liens argileux entre les gouttes. La fraction volumique maximum  $\phi_m$  est égale à  $4/7$ . Ce terme visqueux peut être associé avec  $\eta_0/\xi$  puisque les deux termes décrivent la viscosité apparente de la suspension dans un liquide simple de viscosité  $\eta_0$ , ce qui nous donne une correspondance entre  $\phi_{agg}$  et  $\xi$ . Par exemple une relation de la forme  $\phi_{agg} \propto \xi^{3/5}$  rend possible une bonne représentation des données généralisées sur la courbe maîtresse (Figure 66-1).

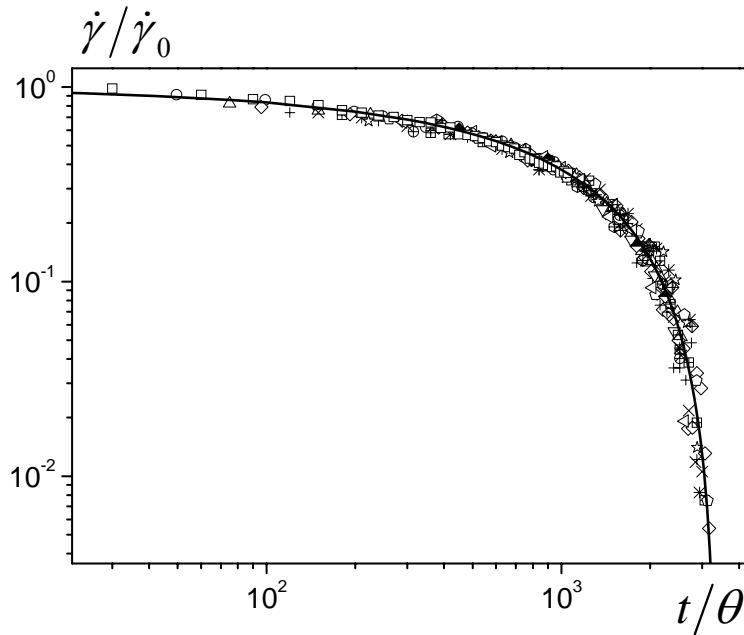


Figure 66-1 : La ligne continue représente le modèle de Mills [71, 72] appliqué aux données de la figure 44-3 (avec  $\phi_{agg} = 0.00432\xi^{3/5}$ )

Comme nous l'avons décrit pour la transition liquide/solide, l'arrêt de l'écoulement correspond alors à une taille d'agrégats tendant vers l'infini et donc la contrainte correspondant contribue à accroître la contrainte seuil du matériau, ce qui explique que la contrainte seuil de l'émulsion avec argile est supérieure à celle de l'émulsion pure (Figure 44-1).

L'équation 6.17 nous donne la relation entre l'avancement effectif de l'agrégation et le temps et la contrainte appliqués. Notons encore une fois qu'il est remarquable ici que la contrainte est uniquement mise en jeu dans cette relation alors qu'en général pour ce type de phénomène physique le temps caractéristique est proportionnel à  $1/\dot{\gamma}$ . Ceci nous donne un possible début d'explication de ces effets dans la description usuelle des liquides simples [40] ou des systèmes vitreux [74] dans lesquels il est habituel de décrire ces phénomènes par le piégeage des éléments dans un puits de potentiel ayant une barrière énergétique  $\Delta E$ .

## 6.8 Conclusion

En reprenant l'analyse de certains résultats dans le but de comprendre les relations entre les aspects macroscopiques des mesures et les phénomènes physico-chimiques intervenant à l'échelle des gouttes, nous avons pu aller au-delà de la simple hypothèse structurale. En effet, l'ensemble des mesures reprises ici nous permet de conclure sur la structure formée dans nos matériaux modèles alors que la visualisation directe nous est impossible. Cette structure est basée sur la formation de liens argileux entre les gouttelettes de saumures. Lorsque nous faisons varier la concentration en gouttes dans nos matériaux modèles nous faisons varier le nombre de liens par gouttelettes et ce dernier va modifier les propriétés rhéologiques du fluide. Nous avons également pu voir que la dynamique de l'arrêt du matériau dans l'entrefer et que sa cinétique de structuration au repos pouvaient être explicitées. La première étant l'effet de la formation d'agrégats sous certaines conditions d'écoulement dans une zone de l'entrefer de la géométrie Couette, la taille de ces agrégats finit par atteindre un diamètre critique qui leur permet de percoler et donc de former une structure dans tout l'échantillon étudié et ainsi de provoquer l'arrêt du matériau. La seconde étant l'effet de la mise en place des liens argileux à l'arrêt qui ont la propriété d'augmenter l'élasticité du matériau. Enfin, par le biais de l'utilisation d'un modèle d'agrégation simplifié, nous montrons que le comportement généralisé de l'arrêt du matériau a pour origine la formation d'agrégats.





## Conclusion

Ce travail a été conduit au départ pour comprendre le lien entre les propriétés physiques macroscopiques et la microstructure des matériaux thixotropes en écoulement, à l'arrêt ou lors de leur transition liquide / solide. Nous avons étudié précisément le comportement d'un de ces fluides : une boue de forage à base d'huile. Deux problématiques apparentées au forage de puits pétroliers sont en relation avec les propriétés thixotropes de tels fluides. La première correspondant aux problèmes de redémarrage du fluide de forage après un temps de repos, et la seconde étant la sédimentation des agents alourdissant aux faibles cisaillements que l'on retrouve à l'approche de la transition liquide / solide. Pour répondre à la première, nous avons étudié le régime solide de ce matériau industriel en essayant d'utiliser des techniques proches de celles utilisées sur chantier i.e. mesures normalisées dites de « gel<sub>0</sub> » et de « gel<sub>10</sub> ». Nos mesures ont révélé que les effets thixotropes de ce matériau dans le domaine solide sont couramment sous estimés. Pour pallier à ce manque nous avons utilisé un modèle permettant d'estimer plus justement l'influence de la thixotropie du fluide sur le redémarrage de la boue après un temps de repos et ceci à partir de mesures simples réalisables sur chantier.

Pour étudier la problématique liée à la sédimentation des agents alourdissant pour les faibles gradients de vitesse i.e. écoulement lent avant la transition liquide / solide, nous avons réalisé des mesures proches de cette transition en rhéométrie conventionnelle par des mesures en fluages sur des temps longs et à différents niveaux de contraintes, mais également par des mesures de profils de vitesse en vélocimétrie IRM. Les résultats de test en fluages ont montré l'existence d'une bifurcation de viscosité pour les faibles gradients de vitesse mettant en exergue la complexité de la transition liquide / solide. De plus, aux temps courts le matériau se comporte comme un simple fluide en loi de puissance ce qui est sans doute à l'origine de la sédimentation des particules de densités élevées. Nous avons retrouvé ce comportement sur les premiers profils de vitesse. Ces derniers sont cependant suivis par un comportement transitoire complexe lié à la structuration du matériau sous cisaillement. Le modèle thixotrope nous a permis de représenter qualitativement ce régime transitoire précédant la transition liquide / solide lors de l'écoulement.

Pour comprendre les origines physiques ou physico-chimiques de cette structuration, donc de la thixotropie, nous avons formulé un matériau modèle ayant qualitativement les propriétés thixotropes du fluide industriel.

Nous avons étudié ce matériau en faisant varier la fraction volumique en gouttelettes de l'émulsion inverse tout d'abord dans le régime solide. Ce dernier est marqué par l'existence d'un temps caractéristique de structuration au repos qui permet une bonne représentation de l'état de structure du matériau pour un temps de repos donné et en fonction de la concentration en gouttes dans l'émulsion. Ce temps caractéristique de structuration au repos semble être le paramètre le plus pertinent pour décrire le régime solide de ces matériaux modèles.

Dans un deuxième temps nous avons étudié précisément la transition liquide / solide. Nous avons mesuré et étudié cette dernière en fonction de la fraction volumique en gouttelettes dans nos matériaux modèles. Nous avons alors pu généraliser le comportement de ces fluides à l'approche de la transition, au niveau de la cinétique d'arrêt de ces derniers. Nous avons démontré que cette cinétique était plus rapide pour les matériaux les moins concentrés en gouttes. Au niveau de la transition liquide / solide, une fois le régime transitoire terminé, le comportement du fluide est marqué par une discontinuité entre la phase en écoulement et la phase à l'arrêt. Cette dernière se traduit par l'existence d'un gradient de vitesse critique qui n'évolue pas avec la concentration en phase dispersée.

Dans le régime liquide, nous avons mesuré les rhéogrammes locaux pour différentes concentrations en gouttelettes et leurs évolutions au cours du régime transitoire. Ces comportements ont pu être généralisés sous la forme de courbes maîtresses régies par deux paramètres. Ces derniers n'évoluant pas sensiblement avec la concentration en gouttes nous avons conclu que l'écoulement des différents matériaux restait sensiblement le même une fois que l'écoulement était créé.

Toutes ces mesures sur les différents aspects des phénomènes liés à la thixotropie de ces fluides sont fortement induites par la structure sous-jacente, mais sont également sous condition d'avoir un matériau homogène lors de celles-ci. Dans ce contexte nous avons été amenés à réaliser différentes mesures.

Tout d'abord concernant l'homogénéité du matériau pendant le temps de nos différentes expériences, nous avons réalisé des mesures innovantes de concentrations locales par RMN. Le résultat de ces dernières montre que le fluide reste homogène pendant le régime transitoire préalable au régime permanent lors des mesures de profils de vitesse par vélocimétrie IRM. Après l'établissement du régime permanent, une hétérogénéité de concentration apparaît dans la zone cisailée. Cette dernière est complètement corrélée à la localisation du profil de vitesse dans l'entrefer de la géométrie à cylindres coaxiaux. Ce qui conforte notre hypothèse sur l'homogénéité du matériau lors de nos mesures rhéologiques en écoulement. De plus cette hétérogénéité de concentration est marquée par une augmentation proche du cylindre interne en rotation. Nous avons alors mesuré la cinétique d'évolution de cette différence de concentrations proche du cylindre interne. Celle-ci aboutit après 5h de cisaillement à une démixtion du système dans la zone considérée.

Par la suite, nous avons voulu réaliser une observation directe de la structure de ces matériaux. Différentes techniques furent envisagées mais abandonnées car ne pouvant être mise en œuvre sur nos matériaux ou ne donnant aucun résultat. Seule la microscopie à contraste de phase nous a permis d'observer la structure formée mais à une échelle trop grande pour pouvoir conclure quant à l'origine physico-chimique de la structure formée. Cependant, ces observations ont permis d'observer un phénomène de structuration particulier avec la présence de fractures lors d'expériences d'écrasement entre deux plans. Ces observations ont alors été comparées à celles d'une émulsion concentrée. Cette dernière ne faisant pas apparaître d'hétérogénéité sous cisaillement, nous avons pu conclure que le résultat obtenu sur les matériaux modèles était dû à une structuration du matériau via les

particules d'argile organophile. Nous avons alors soulevé l'hypothèse d'une structure formée par des liens argileux entre les gouttes.

Pour vérifier cette dernière et voir sa cohérence avec les résultats rhéologiques préalablement réalisés, nous avons repris l'analyse de ces derniers avec cette considération structurelle. Nous avons ainsi pu montrer que les différents résultats rhéologiques pouvaient être expliqués au niveau structurel avec cette hypothèse et ainsi décrire plus en avant le processus de structuration de tels matériaux. Il peut être décrit par la création d'agrégats formés par des gouttes liées entre elles par les nombreuses particules d'argile. Ces agrégats induisent une augmentation de la viscosité locale du fluide et grossissent avec la diminution du gradient de vitesse, pour atteindre une taille critique de percolation où un réseau structurel dans tout le matériau existe. Ce réseau est à l'origine de la transition de l'état liquide vers l'état solide. Le régime permanent obtenu après la transition vers l'arrêt est fortement marqué par une discontinuité du cisaillement dans l'entrefeuille identifiée par l'existence d'un gradient de vitesse critique nécessaire au maintien de l'écoulement du fluide dans la zone cisailée. Ce cisaillement critique ne permet pas au fluide de se restructurer et correspond dans cette interprétation au cisaillement nécessaire pour empêcher la percolation des agrégats.

D'un point de vue général, nous sommes ici allés au-delà des simples mesures rhéologiques qui sont de mise dans le domaine de la rhéologie des fluides complexes. Les techniques et interprétations de mesures présentées dans ce document sont pour la plus part originales et ont été développées pour étudier plus précisément les effets thixotropes dans ces fluides particuliers. Cependant, il reste encore beaucoup à faire pour comprendre les différents aspects des fluides thixotropes pour enfin pouvoir les contrôler avec plus de justesse en vue des différentes applications. Ceci passera par une meilleure connaissance de la microstructure responsable du comportement rhéologique de ces matériaux. Dans ce domaine nous avons vu que beaucoup de choses sont encore à faire notamment au niveau de la visualisation directe de structures complexes qui reste souvent délicate. Dans un certain sens, une meilleure modélisation des phénomènes thixotropes en lien avec la structure sera nécessaire pour une compréhension plus complète du comportement de ces fluides en écoulement, à l'arrêt et lors de la transition entre ces deux régimes.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Aldea, C., Growcock, F.B., Lee, L.J., Friedheim, J.E., Van Oort, E. (2001) Prevention of dynamic sag in deepwater invert emulsion fluids AADE 01-NC-HO-51, *National Drilling Technical Conference*.
- [2] Bandyopadhyay, R., Basappa, G., et Sood, A.K. (2000) Observation of chaotic dynamics in dilute sheared aqueous solutions of CTAT. *Phys. Rev. Lett.*, 84 : 2022.
- [3] Bandyopadhyay, R., Liang, D., Harden, J.L. and Leheny, R. (2006) Slow dynamics, aging and glassy rheology in soft and living matter, *Solid State Com.* 139 589-598.
- [4] Baravian, C., Quemada, D. and Parker, A. (1996) Modelling thixotropy using a novel structural kinetics approach : basis and application to a solution of iota carrageenan, *J. Texture Stud.*, 27, 371-390.
- [5] Barnes, H.A. and Carnali, J.O., (1990) The vane in cup as a novel rheometer geometry for shear thinning and thixotropic materials, *J. Rheol.*, 34(6).
- [6] Barnes, H.A., (1997) Thixotropy—a review, *J. Non Newtonian Fluids Mechanics*, 70 : 1-33.
- [7] Barnes, H.A. and Nguyen, Q.D., (2001) Rotating vane rheometry –a review, *J. Non Newtonian Fluids Mechanics*, 98 : 1-14.
- [8] Batchelor, G.K., and Green, J.T., (1972) The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to porder  $c^2$ . *J. Fluid Mech.*, 56, 375.
- [9] Baudez, J.C., Rodts, S., Chateau, X., and Coussot, P., (2004) A new technique for reconstructing instantaneous velocity profiles from viscometric tests : Application to pasty materials, *J. Rheol.*, 48:69.
- [10] Bécu, L., Grondin, P., Colin, A, and Manneville, S. (2004) How does a concentrated emulsion flow? Yielding, local rheology, and wall slip. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 263:146.
- [11] Bécu, L., Manneville, S. and Colin, A. (2006) Yielding and flow in adhesive and nonadhesive concentrated emulsions, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 138302.

- [12] Bern, P.A., C., Zamora, M., Slater, K and Hearn, P.J. (1996) The influence of drilling variables on barite sag, *SPE* 36670.
- [13] Bern, P.A., Van Oort, E., Neusstadt, B., Ebeltoft, H., Zurdo, C., Zamora, M., Slater, K. (2000) Barite sag : Measurement, modelling and management *SPE Drill & Completion*.
- [14] Bertola, V., Bertrand, F., Tabuteau, H., Bonn, D., and Coussot, P., (2003) Wall slip and yielding in pasty materials, *J. Rheol.*, 47:1211.
- [15] Caenn, R. and Chilligar, G.V. (1996) Drilling fluids : State of the art, *J. of Petroleum Sci. and Eng.*, 14, 221-236.
- [16] Chan, P.C.H. and Leaal, L.G., (1981) An experimental study of drop migration in shear-flow between concentric cylinders, *Int. J. Multiphase Flow*, 7, 83.
- [17] Cheng, D.-H. and Evans, F. (1965) Phenomenological characterization of the rheological behavior of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids, *Br. J. Appl. Phys.*, 16, 1599-1617.
- [18] Cloître, M., Borrega, R., Monti, F. and Leibler, L. (2003) Glassy dynamics and flow properties of soft colloidal pastes, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 068303.
- [19] Corbett, A.M., Phillips, R.J., Kauten, R.J., and McCarthy, K.L., (1995), Magnetic resonance imaging of concentration and velocity profiles of pure fluids and solid suspensions in rotating geometries. *J.Rheol.*, 39(5), 907-924.
- [20] Coussot, P., and Piau, J.M., (1994) On the behavior of fine mud suspensions, *Rheol. Acta*, 33, 175-184.
- [21] Coussot, P. (1995) Structural similarity and transition from Newtonian to non-Newtonian behavior for water-clay suspensions, *Phys. Rev. Lett.*, 74 : 3971-3974.
- [22] Coussot, P. (1997) *Mudflow rheology and dynamics*, Balkema, Rotterdam, Netherlands.
- [23] Coussot, P., Nguyen, Q.D., Huynh, H.T. and Bonn, D. (2002 a) Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids, *J.Rheol.*, 46:573.
- [24] Coussot, P., Raynaud, J.S., Bertrand, F. Moucheront, P. Guilbaud, J.P. Huynh, H.T. Jarny, S. and Lesueur., D. (2002 b) Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials, *Phys. Rev.Lett.*, 88, 218301.

- [25] Coussot, P., Bertrand, F. and Herzhaft, B. (2004) Rheological behavior of drilling muds, characterization using MRI visualization, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 59, No. 1, pp. 23-29.
- [26] Coussot, P., (2005) *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials*, Wiley, New York.
- [27] Coussot, P., Tabuteau, H., Chateau, X., Tocquer, L., Ovarlez, G. (2006) Aging and solid or liquid behavior in pastes, *J. Rheol.*, 50, 975-994.
- [28] Da Cruz, Frédéric, (2004) *Ecoulements de grains secs : frottement et blocage*. Thèse de doctorat du Laboratoire centrale des ponts et chaussées.
- [29] Davies, J.T., and Riedal, E.K., (1961) *Interfacial phenomena*, Academic Press.
- [30] De Kee, D. and Chan Man Fong, C.H. (1993) Letter to tile editer : A true yield stress, *J. Rheol.*, 37: 775-776.
- [31] Drapier Julie, (2004) *Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement dans les fluides complexes* Thèse de doctorat de l'Université de Paris 7.
- [32] Dye, W., Hemphill, T., Gusler, W. and Mullen, G., (1999) Correlation of ultra-low shear rate viscosity and dynamic barite sag in invert emulsion drilling fluids, *SPE* 56636.
- [33] Einstein, A. (1956) *Investigation of the Brownian movement*. Dover publication, New York.
- [34] Engmann, J., Servais, C. and Burbidge, A.S., (2005) Squeeze flow theory and applications to rheometry : a review., *J. Non Newtonian Fluids Mechanics*, 130 : 149-175.
- [35] Feng, J., Hu, H.H. and Joseph, D.D., (1994) Direct simulation of initial value problems for the motion of solid bodies in a Newtonian fluid. Part 1. Sedimentation. *J. Fluid Mech.*, 261, 95-134.
- [36] Feng, J., Hu, H.H. and Joseph, D.D. (1994) Direct simulation of initial value problems for the motion of solid bodies in a Newtonian fluid. Part 2. Couette and Poiseuille flows. *J. Fluid Mech.*, 277, 271- 301.
- [37] Fielding, S.M., Sollich, P. and Cates, M.E. (2000) Aging and rheology in soft materials, *J. Rheol.*, 44(2), 323-369.



- [38] Gang, H., Krall, A.H., Cummins, H.Z. and Weitz, D.A. (1999) Emulsions glasses: a dynamic light-scattering study, *Phys. Rev. E*, 59, 715.
- [39] Garcia, C. et Parisot, P. (1981) Boues de forage, *Technip*, Paris.
- [40] Glasstone, S., Laidler, K.J. and Eyring, H. (1941) The theory of rate processes (*McGraw-Hill, New York*).
- [41] Gmachowski, L., (1996) Hydrodynamics of aggregated media, *J. Colloid and Interface Sci.*, Volume 178, Number 1, 80-86.
- [42] Goddard, J.D. (1977) An elastohydrodynamic theory of the rheology of concentrated suspensions of deformable particles, *J. Non Newtonian Fluids Mechanics*, 2 : 169-189.
- [43] Hanlon, A.D., Gibbs, S.J., Hall, L.D., Haycock, D.E., Frith, W.J. and Ablett, S., (1998) Rapid MRI and velocimetry of cylindrical Couette flow, *Magnetic Resonance Imaging*, 16(8) : 953-961.
- [44] Hemphill, T., (2002) Low shear rate rheology : clarifying muddied waters AADE-02-DFWM-HO-14, *AADE Technical Conference*.
- [45] Herzhaft, B., Rousseau, L., Néau, L., Moan, M., Bossard, F., (2002) Influence of temperature and clays/emulsion microstructure on oil-based mud low shear rate rheology, *SPE 77818*.
- [46] Ho, B.P. and Leal, L.G. (1974) Inertial migration of rigid spheres in two-dimensional unidirectional flows, *J. Fluid Mech.*, 35, 365.
- [47] Hollingsworth, K.,G. and Johns, M.L., (2004) Rheo-nuclear magnetic resonance of emulsion systems, *J. Rheol.*, 48(4), 787-803.
- [48] Hollingsworth, K.,G. and Johns, M.L., (2006) Droplet migration in emulsion systems measured using MR methods, *J. Colloid and Interface Sci.*, 296, 2, 700-709.
- [49] Hu, Y.T., Boltenhagen,P., et Pine, D.J., (1998) Shear thickening in low-concentration solution of worm –like micelles : direct visualization of transient behavior and phase transitions. *J. Rheol.*, 42 : 1185.
- [50] Hudson, S.D. (2003) Wall migration and shear-induced diffusion of fluid droplets in emulsions, *Phys. of Fluids*, 15 (5), 1106-1113.

- [51] Jarny, S., (2004) *Thixotropie des pâtes cimentaires*. Thèse de doctorat du Laboratoire centrale des ponts et chaussées.
- [52] Kelessidis, V.C., Maglione, R., Tsamantaki, C. and Aspirtakis, Y., (2006) Optimal determination of rheological parameters for Herschel–Bulkley drilling fluids and impact on pressure drop, velocity profiles and penetration rates during drilling, *J. of Petroleum Sci. and Eng.*, 53, 203-224.
- [53] King, M.R. and Leighton, T., (2001) Measurement of shear-induced dispersion in a dilute emulsion, *Phys. of Fluids*, 13(2), 397-406.
- [54] Krieger, I.M., and Dougherty, T.J. (1959) A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Trans. Soc. Rheol.*, 20, 137–152. 6.
- [55] Krieger, I.M., (1972) Rheology of monodisperse lattices, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 3: 111-13.
- [56] Lagaly, G., Reese, M. and Abend, S. (1999) Smectites as colloidal stabilizers of emulsions II. Rheological properties of smectite-laden emulsions, *Applied Clay Sci.*, 14, 83-103.
- [57] Lagaly, G., Reese, M. and Abend, S. (1999) Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants, *Applied Clay Sci.*, 14, 279-298.
- [58] Liu, A.J. and Nagel, S.R. (1998) Jamming is not just cool any more, *Nature*, vol. 396, n°6706, pp. 21-22.
- [59] Locat, J., and Demers, D. (1988) Viscosity, yield stress, remolded strength, and liquidity index relationships for sensitive clays, *Can. Geotechn. J.*, 25, 799-806.
- [60] Manneville, S., Salmon, J-B., Bécu, L., Colin, A. and Molino, F. (2003) Inhomogeneous flows in sheared complex fluids, *Rheol. Acta*, vol. 43 n° 5, 408-416.
- [61] Marrucci, G., and Denn, M.M. (1985) On the viscosity of concentrated suspension of solid spheres, *Rheol. Acta*, 24, 317-320.
- [62] Mas, R. and Magnin, A. (1997) Experimental validation of steady shear and dynamic viscosity relation for yield stress fluids, *Rheol. Acta*, 36, 49-55.

- [63] Mason, T.G., Bibette, J. and Weitz, D.A., (1995) Elasticity of compressed emulsions, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 2051-2054.
- [64] Mason, T.G., Bibette, J. and Weitz, D.A., (1996) Yielding and flow of monodisperse emulsions, *J. Colloid and Interface Sci.*, 179, 439-448.
- [65] Mason, T.G. and Bibette, J. (1997) Shear rupturing of droplets in complex fluids, *Langmuir*, 13, 4600-4613.
- [66] Mason, T.G., (1999) New fundamental concept in emulsion rheology, *Current opinion in Colloid & Interfaces Science*, 4:231.
- [67] Mason, T.G. and Rai, P.K. (2003) Shear-induced elastification of concentrated emulsions probed by sinusoidal amplitude variation rheometry, *J. Rheol.*, 47(2), 513-533.
- [68] Meeker, S.P., Bonnecaze, R.T. and Cloître, M., (2004) Slip and flow in pastes of soft particles: direct observation and rheology, *J. Rheol.*, 48, 1295-1320.
- [69] Mewis, J., (1979) Thixotropy, a general review, *J. Non Newtonian Fluids Mechanics*, 6 : 1-120.
- [70] Miller, R.M. and Morris, J.F. (2006) Normal stress-driven migration and axial development in pressure-driven flow of concentrated suspensions, *J. Non Newtonian Fluids Mechanics*, 135 : 149-165.
- [71] Mills, P. (1985) Non-Newtonian behaviour of flocculated suspensions, *Journal de physique – Lettres*, 46, L301-L309
- [72] Mills, P., and Snabre, P. (1995) Rheology and structure of concentrated suspensions of hard spheres. shear induced particle migration, *J. Phys. II*, France 5, 1597-1608.
- [73] Moore, F. (1959) The rheology of ceramics slips and bodies, *Trans. Br. Ceramics Soc.*, 58, 470-494.
- [74] Monthus, C. and Bouchaud, J.P. (1996) Complex behaviour in glassy systems, *J. Phys. A.: Math. Gen.*, 29, 3847.
- [75] Mühle, K. (1993) *Floc Stability In Laminar And Turbulent Flow*, Marcel Dekker: New York, 355-390.
- [76] Mujumdar, A., Beris, A.N. and Metzner, A.B. (2002) Transient phenomena in thixotropic systems, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 102, 157-179.

- [77] Nguyen, Q.D. and Boger, D.V., (1983) Yield stress measurement for concentrated suspensions, *J.Rheol.*, 27, 321-349.
- [78] Nguyen, Q.D. and Boger, D.V., (1985) Direct yield stress measurement with the vane method, *J. Rheol.*, 29(3), 335-347.
- [79] Otswald, W., (1925) About the rate of the viscosity of dispersed systems, *Kolloid-Z*, 36, 99-117.
- [80] Ovarlez, G., Bertrand, F. and Rodts, S. (2006) Local détermination of the constitutive law of a dense suspension of non-colloidal particles through MRI, *J. Rheol.*, 50, 259-292.
- [81] Ovarlez, G. and Coussot, P. (2007) The physical age of soft-jammed systems, to be published in *Phys. Rev. E*.
- [82] Pal, R. (1997) Scaling of relative viscosity of emulsions, *J. Rheol.*, 41(1), 141-150.
- [83] Pal, R. (2001) Novel viscosity equations for emulsions of two immiscible liquids, *J. Rheol.*, 45(2), 509-520.
- [84] Pal, R. (2003) Viscous behavior of concentrated emulsions of two immiscible newtonian fluids with interfacial tension, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 263, 296-305.
- [85] Pignon, F., Magnin, A., and Piau, J.M. (1994) Ecoulements de suspensions thixotropes d'argile. *Les Cahiers de Rhéologie* (Groupe Français de Rhéologie), XIII, 160-169.
- [86] Pons, C.H., (1980) Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron, Thèse de l'université d'Orléans.
- [87] Princen, H.M. and Kiss, A.D. (1985) Rheology of foam and highly concentrated emulsions II. Experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 105, 150-171.
- [88] Princen, H.M. and Kiss, A.D. (1986) Rheology of foam and highly concentrated emulsions III. Static shear modulus, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 112, 427-437.
- [89] Princen, H.M. and Kiss, A.D. (1989) Rheology of foam and highly concentrated emulsions IV. An experimental study of the shear viscosity and yield stress of concentrated emulsions, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 128, 176-187.

- [90] Quemada, D., (1985) Phenomenological rheology of concentrated dispersions – I. Clustering effects and the structure-dependent packing fraction. *J. Theor. Appl. Mech.*, Numéro spécial, 267-288.
- [91] Raynaud, J.S., Moucheron, P., Baudez, J.C., Bertrand, F., Guilbaud, J.P. and Coussot, P. (2002) Direct determination by nuclear magnetic resonance of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. *J.Rheol.*, 46(3), 709-732.
- [92] Roussel, N., Le Roy, R., and Coussot, P., (2004) Thixotropy modelling at local and macroscopic scales. *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 117, No. 2-3, pp. 85-95.
- [93] Salmon, Jean-Baptiste, (2003) Ecoulement d'une phase lamellaire lyotrope : rhéochaos, systèmes dynamiques et vélocimétries locales. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux.
- [94] Seth, J.R., Cloître, M. and Bonnecaze, R.T., (2006) Elastic properties of soft particle pastes, *J. Rheol.*, 50(3), 353-376.
- [95] Sherwood, J.D. (2002) Liquid-solid relative motion during squeeze flow of pastes, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 104, 1-32.
- [96] Sherwood, J.D. (2005) Liquid-solid relative motion during slow squeeze flow of pastes, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 128, 163-171.
- [97] Skalle, P., Backe, K.R., Lyomov, S.K. and Svein, J., (1999) Barite segregation in inclined boreholes, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, Special edition, Vol 38, No.13.
- [98] Slibar, A. and Paslay, P.-R. (1959) Retarded flow of Bingham materials, *J. Appl. Mech.*, 26, 107-113.
- [99] Snabre, P., and Mills, P. (1996 a) I. Rheology of weakly flocculated suspensions of rigid particles, *J. Phys. III*, France 6, 1811-1834.
- [100] Snabre, P., and Mills, P. (1996 b) II. Rheology of weakly flocculated suspensions of rigid particles, *J. Phys. III*, France 6, 1835-1855.
- [101] Street, N. (1956) The rheology of kaolinite suspensions. *Austral. J. Chem.*, 9, 467-479.
- [102] Suetsugu, Y. and White, J. (1984) A theory of thixotropic plastic viscoelastic fluids with a time dependent yield surface and its comparison to transient and steady state experiments on particle filled polymer melts, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 14, 121-140.

[103] Trappe, V. and Weitz, D.A. (2001) Jamming phase diagram for attractive particles, *Nature*, 411 772.

[104] Varadan, P., and Salomon, M.J. (2003) Direct visualization of flow-induced microstructure in dense colloidal gels by confocal laser scanning microscopy, *J. Rheol.* 47(4), 943-968.

[105] Worall, W.E. and Tuliani, S. (1964) Viscosity changes during ageing of clay-water suspensions, *Trans Br. Ceramics Soc.*, 63.

[106] Yan, N., Gray, M.R., and Masliyah, J.H., (2001) On water in oil stabilized by fine solids, *Coll. and Surfaces A : Physicochemical and Eng. Aspects*, 193, 97-107.

