

N° d'ordre : 4879

THÈSE

présentée à

l'université Bordeaux I

École doctorale des sciences chimiques

par Julien BEAUMONT

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : physique-chimie

Écoulements de fluides viscoélastiques en géométries confinées

Application à la récupération assistée des hydrocarbures

Soutenue le 22 octobre 2013

Après avis de :

M. Philippe COUSSOT Rapporteur
Mme. Anke LINDNER Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Hugues BODIGUEL Co-directeur de thèse
Mme. Annie COLIN Directrice de thèse
M. Philippe COUSSOT Rapporteur
Mme. Dominique LANGEVIN Examinatrice
Mme. Anke LINDNER Rapporteur
M. Patrick MOREAU Examineur
M. Yannick PEYSSON Président du jury

Remerciements

En premier lieu, je remercie Patrick Maestro de m'avoir accueilli au LOF. J'ai particulièrement apprécié sa disponibilité durant ces trois années, notamment à la fin de mon contrat, période pendant laquelle ses conseils auront été précieux.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury d'avoir pris le temps d'apprécier mon travail. Mes remerciements s'adressent en particulier à Anke Lindner et Philippe Coussot qui ont accepté de rapporter ma thèse. C'est pour moi un honneur que mes travaux aient été appréciés par leurs soins. Aussi, je remercie sincèrement les autres membres du Jury : Dominique Langevin, Yannick Peysson et Patrick Moreau. Vous avez porté un regard attentif sur ce manuscrit et j'ai apprécié pouvoir échanger avec vous.

J'ai bien sûr une pensée pour mes encadrants Annie et Hugues avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler. Je vous remercie d'avoir été si disponibles pendant ces trois années. Hugues, ton positivisme à toute épreuve m'a parfois bluffé quand dans un nuage de point tu voyais "une tendance bruitée". C'est aussi une chance d'avoir pu travailler avec Annie, toujours intéressée et disponible. Clairement, j'ai le sentiment d'avoir énormément appris à vos côtés et je mesure le chemin parcouru depuis le début.

Un grand merci également aux personnes avec qui j'ai directement travaillé : David, Julie-Anne, Anaïs et Laëtita. Je vous souhaite plein de réussite pour la suite. Je remercie spécialement Nicolas.L aux côtés de qui j'ai débuté ma thèse. Je te dois beaucoup dans ce travail.

Mes remerciements s'adressent ensuite à tous les gens du LOF qui contribuent à faire régner la bonne humeur quotidienne : Sarah, Thomas, Philippe, Simon, Julie, JC, Nicolas... Avec du recul, je mesure la chance que j'ai eu de travailler dans ce cadre idéal. J'ai une pensée pour le groupe des "sportifs". Je garde en tête de supers moments. Je ne compte pas le nombre de fois où nous avons fait "la boucle" avec Guigui, David, Kevin, Céline (la grande et la petite). Je pense aussi aux squasheurs avec qui c'était la guerre. Désolé, David et J.C de vous avoir sapé la moral bien des fois. Avec vous tous, les pauses du midi étaient de vrais "breaks".

Un merci "spécial" à Céline qui a porté pas mal de casquettes : d'abord celle de collègue, puis celle d'acolyte de sport, de musique, de ciné, de podcast... Bref, je garde en tête plein

de beaux moments passés à échanger.

Je n'oublie pas mes amis qui ont grandement contribué à mon équilibre. Yann et Filou, "BCB" avant tout et compagnons de galère à qui je souhaite le meilleur dans le monde de la recherche. Je pense aussi à Alex, tellement présent et bienveillant malgré la distance. Merci également à tous les potes du Mans, particulièrement, Aurélie, P.A, Pierre, Louis Seb.

Merci à mes parents, ma soeur et mon beau-frère de leur soutien jusqu'à cette soutenance. Je remercie sincèrement mes parents de m'avoir d'abord incité à poursuivre le chemin puis de m'avoir soutenu en tout point.

Enfin et surtout, je remercie Morgane, mon rayon de soleil quotidien. Tant d'énergie et de joie de vivre auront rendu futiles bien des tracas.

Table des matières

1	Etat de l'art	15
1.1	Ecoulement en milieux poreux	15
1.1.1	Ecoulements à l'échelle de Darcy	15
1.1.1.1	Description générale d'un milieu poreux	15
1.1.1.2	Equation de Darcy en monophasique	16
1.1.1.3	Loi de Darcy dans le cas diphasique	17
1.1.2	Ecoulements à l'échelle du pore	18
1.1.2.1	La tension de surface	18
1.1.2.2	Le mouillage	19
1.1.2.3	Cas du mouillage partiel	20
1.1.2.4	Pression capillaire dans un milieux poreux	20
1.1.2.5	Paramètres clés	21
1.1.3	Invasion en micromodèles	21
1.1.3.1	Diagramme de Lenormand	22
1.1.3.2	Digitation visqueuse	22
1.1.3.3	Digitation capillaire	25
1.1.3.4	Quantification de la digitation	26
1.1.4	Conclusion	29
1.2	Ecoulement des fluides viscoélastiques	30
1.2.1	Généralités	30
1.2.2	Instrumentation	31
1.2.2.1	La cellule de Couette	31
1.2.2.2	Géométrie cône-plan	32
1.2.2.3	Contraintes normales	32
1.2.2.4	Rhéologie linéaire	33
1.2.2.5	Modèle de Maxwell	34
1.2.2.6	Rhéologie non-linéaire	35
1.2.3	Vélocimétrie à bas nombre de Reynolds et rhéologie locale	38
1.2.4	Les solutions de polymère	39
1.2.4.1	Rhéologie des polymères neutres	40
1.2.4.2	Rhéologie des polymères chargés	40
1.2.5	Les solutions de micelles géantes	41

1.2.5.1	Le modèle de Cates	42
1.2.5.2	Ecoulement dans le régime non linéaire	42
1.2.5.3	Le scénario de shear-banding	43
1.2.5.4	Faits expérimentaux	44
1.2.6	Le glissement	44
1.2.6.1	Glissement dans les solutions de polymères	45
1.2.7	Instabilité inertielle	47
1.2.8	Instabilité élastique	47
1.2.8.1	Impact de la courbure	48
1.2.8.2	Cas de la géométrie rectiligne	50
1.2.9	Caractéristiques d'un écoulement élastiquement instable	51
1.2.9.1	Fluctuations de vitesse	51
1.2.9.2	Dynamique spatio-temporelle des écoulements turbulents	52
1.3	Drainage avec les fluides viscoélastiques	54
1.4	Objectifs de la thèse et organisation du manuscrit	56
2	Développement d'une technique de fabrication d'outils microfluidiques en résine photosensible SU-8	59
2.1	Besoins d'une nouvelle technique	61
2.2	Conception du masque	62
2.3	Protocole de microfabrication	63
2.3.1	Photolithographie	63
2.3.2	Préparation du capot	64
2.3.3	Etape de collage	65
2.3.4	Caractérisation des puces obtenues	65
2.3.4.1	Microscopie électronique	65
2.3.4.2	Profilomètre optique	67
2.3.5	Conclusion	68
3	Caractérisation de la rhéologie volumique de solutions de polyacrylamide	69
3.1	Le solutions de HPAM	71
3.1.1	Préparation des solutions	71
3.2	Rhéologie linéaire	72
3.3	Rhéologie non-linéaire	74
3.3.1	Courbes d'écoulement	74
3.3.2	Contraintes normales	76
3.4	Rôle du sel	78
3.4.1	Viscosité des solutions de HPAM en présence de sel (NaCl)	78
3.4.2	Elasticité des solutions de HPAM en présence de sel (NaCl)	80
3.5	Conclusion	81

4	Expérience de drainage en milieu poreux modèle par des solutions de HPAM diluées	83
4.1	Introduction	85
4.2	Materials and methods	87
4.2.1	Model porous media	87
4.2.1.1	Micromodel features.	87
4.2.1.2	Microfabrication protocol.	87
4.2.2	Materials	88
4.2.2.1	Bulk rheology	89
4.2.2.2	Slip velocity measurement	90
4.2.2.3	Wettability and surface tension	91
4.2.3	Experimental set-up	92
4.3	Biphasic flows	92
4.3.1	Experimental results	92
4.3.2	Theoretical analysis	96
4.3.3	Pore Network Simulations	98
4.3.4	Comparison between experimental results and models	102
4.4	Conclusion	102
4.5	Appendix A : Model derivation for a rectangular cross-section	104
4.6	Appendix B : Simulations details	105
4.7	Conclusion générale	106
5	Rhéologie de solutions de micelles géantes en géométrie courbée	109
5.1	Rhéologie volumique de la solution de surfactant A	111
5.1.1	Préparation des solutions	111
5.1.2	Rhéologie non-linéaire des solutions de bétaines	112
5.1.3	Rôle de la force ionique sur la rhéologie du surfactant A	112
5.1.3.1	Rhéologie non-linéaire	112
5.1.3.2	Analyse Cryo-TEM des échantillons	113
5.2	Etude de la turbulence élastique dans une solution de micelles géantes en géométrie courbe	117
5.2.1	Introduction	117
5.2.2	Materials and methods	119
5.2.2.1	Materials and characterization	119
5.2.2.2	Experimental set-ups and protocols	121
5.2.3	Experimental results	124
5.2.3.1	Global rheology	124
5.2.3.2	Optical visualization	129
5.2.3.3	Ultrasonic velocimetry	133
5.2.4	Discussion and concluding remarks	139
5.3	Discussion générale	144
5.4	Conclusion	146

6	Ecoulement d'une solution élastique en géométrie rectiligne	147
6.1	Matériel et méthodes	148
6.1.1	Solutions de l'étude	148
6.1.2	Stabilité d'écoulement dans le cône-plan	149
6.1.3	Dispositif expérimental de micro-PIV	150
6.1.4	Canal microfluidique	151
6.1.5	Prédiction du profil de vitesse	152
6.2	Profils de vitesse	153
6.2.1	Correction de Bagley	153
6.2.2	Profils de vitesse	154
6.2.3	Fluctuations de vitesse	155
6.2.3.1	Fluctuations dans la direction x	155
6.2.3.2	Fluctuations dans la direction y	155
6.2.4	Traitement statistique	159
6.2.4.1	Expériences en LDV	160
6.2.4.2	Interprétation et conséquences sur la rhéologie locale	162
6.3	Conclusion	165
7	Instabilités élastiques en micromodèles à géométries complexes	167
7.1	Matériels et méthodes	169
7.1.1	Les solutions de HPAM	169
7.1.2	Géométries des micromodèles	170
7.1.3	Montage expérimental	171
7.2	Mesure de la hauteur par calcul de la résistance hydrolique	172
7.3	Ecoulement de solutions de polymères en micromodèles	175
7.3.1	Résultat en milieu poreux hétérogène	175
7.3.2	Effet de la concentration dans une géométrie donnée	176
7.4	Effet de la géométrie du réseau de canaux	180
7.4.1	Effet de l'hétérogénéité de section	181
7.4.2	Effet de la courbure	183
7.5	Conclusion	186
	Conclusions et perspectives	189

Introduction

Aujourd'hui, le pétrole est la première source d'énergie consommée dans le monde. Face à la demande croissante en énergie des pays émergents comme l'Inde ou la Chine, l'augmentation des taux de récupération de pétrole est indispensable. L'enjeu est de compenser le déclin inéluctable des champs matures en exploitation et répondre à la demande croissante en énergies fossiles (fig.1). L'agence internationale de l'énergie (AIE) prévoit une consommation mondiale de 90,5 millions de barils par jour pour 2013. Selon le fond monétaire internationale (FMI), ce chiffre s'élèvera à 138,5 millions en 2030.

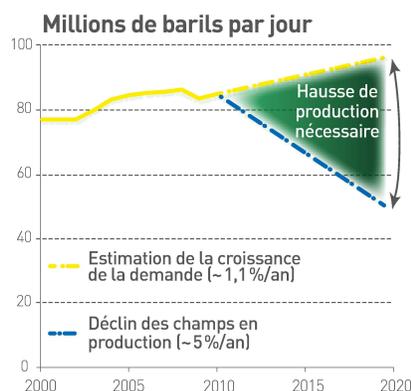


FIGURE 1 – Estimation de l'évolution de l'écart entre la demande et la production d'huile.
Source : Total.

Classiquement, la récupération de l'huile s'effectue en trois étapes. La première, dite récupération primaire, consiste à récupérer le pétrole qui jaillit de façon spontanée après forage de la roche. A cette étape, on récupère entre 5% et 30% du pétrole piégé dans le sol. Pour augmenter ce taux de récupération, les procédés de récupération secondaire consistent à injecter de l'eau ou du gaz pour chasser l'huile en place. Cette seconde étape permet de récupérer de 25% à 30% des ressources. A ce stade, on note qu'une grande partie du pétrole brut reste piégé dans le sol.

En effet, la récupération est principalement limitée par l'hétérogénéité du milieu, tant en terme de taille des pores que de mouillabilité. Il existe donc une distribution de pressions capillaires du milieu qui pousse la phase aqueuse à progresser préférentiellement dans les pores où la pression capillaire est la plus faible. Pour remobiliser d'avantage d'huile, il faut

combattre les forces capillaires avec des forces visqueuses. Il en résulte une compétition entre des forces visqueuses et les forces capillaires. Cette balance est décrite par le nombre capillaire (Ca) qui fait le rapport de ces deux termes. Il est défini par $Ca = \eta V / \gamma$ où η est la viscosité du fluide qui pousse l'huile, V est la vitesse du fluide pousseur et γ la tension de surface entre les deux phases. En considérant la très faible vitesse d'avancée du front dans le poreux, les nombres capillaires en jeu sont très faibles ($10^{-7} \leq Ca \leq 10^{-5}$) pour un écoulement eau/huile. Les effets capillaires sont donc largement majoritaires devant les effets visqueux. Cela donne lieu à une progression du front très inhomogène sous forme de digitations qui limitent largement la récupération de l'huile.

Les digitations visqueuses constituent le second phénomène limitant la récupération. Il est maintenant bien compris que lorsqu'un fluide visqueux est poussé par une phase moins visqueuse, l'interface adopte la forme de doigts. En cellule de Hele-Shaw, ce phénomène est connu sous le nom d'instabilité de Saffman-Taylor [1] et de digitations visqueuses en milieu poreux. Or, la viscosité des bruts varie dans une large gamme. On distingue les huiles conventionnelles de viscosité inférieure à 100 mPa.s et des huiles lourdes dont la viscosité est comprise entre 100 mPa.s et 10 000 mPa.s. On trouve enfin des huiles extra-lourdes dont la viscosité est supérieure à 10 000 mPa.s. Dans cette dernière situation, le rapport de viscosité sera toujours défavorable. Donc, pour espérer obtenir une faible saturation résiduelle en huile, il faudrait injecter une énorme quantité de fluide pousseur ce qui n'est pas possible économiquement.

Des techniques de récupération plus adaptées sont alors requises. Les procédés de récupération assistée des hydrocarbures (Enhanced Oil Recovery ou EOR) interviennent dans une phase de récupération tertiaire de l'huile. L'objectif est d'augmenter le nombre capillaire. D'une part, une solution consiste à diminuer la tension de surface jusqu'à trois ordres de grandeur en utilisant des tensioactifs. D'autre part on peut chercher à augmenter le rapport entre la viscosité de la phase qui pousse l'huile en place en injectant par exemple une solution de polymères. Ce processus est connu sous le nom de *polymer flooding*. Les solutions de polymères fréquemment utilisées dans les procédés EOR sont des solutions aqueuses de polyacrylamides partiellement hydrolysés (HPAM) de haute masse molaire (plusieurs millions de g/mol). D'un point de vue économique, l'avantage est que ces solutions permettent d'atteindre des viscosités importantes à de faibles concentrations. Selon les conditions du puits (salinité, température, viscosité du brut en place...), la concentration en polymères varie entre 0,2 et 6 g/L. La rhéologie volumique de ces solutions est maintenant bien caractérisée à travers de nombreuses références dans la littérature. En effet, on sait que dans cette gamme de concentration, ces solutions sont rhéofluidifiantes. Cela signifie que la viscosité décroît avec le taux de cisaillement. Dans les zones d'injections où le taux de cisaillement est fort, la viscosité de ces solutions est plus faible. Cela est nécessaire car la pression imposée dans le milieu est limitée par la puissance des pompes d'injection. En revanche, l'invasion dans la roche poreuse s'effectue à des vitesses extrêmement faibles (quelques centimètres par jour). La solution est alors plus visqueuse, ce qui favorise une invasion homogène du milieu.

Même si ces méthodes sont déjà utilisées industriellement, l'utilisation de solutions de polymères fait apparaître des problématiques qui n'existent pas avec des fluides simples. Par exemple, elles sont connues pour ne pas respecter la condition de vitesse nulle à la paroi. A l'échelle micrométrique (celle des pores de la roche), les vitesses de glissement sont loin d'être négligeables relativement à la vitesse moyenne [2; 3]. Les gradients de pression dans le milieu sont alors plus faibles que si le fluide ne glisse pas à la paroi.

Aussi, nous avons souligné que la viscosité de ces solutions de HPAM dépend du taux de cisaillement. C'est la raison pour laquelle on se demande si les mécanismes de démobilisation par les forces visqueuses restent valables malgré cette non-linéarité.

La microfluidique nous permet d'étudier les écoulements polymères/huiles dans les milieux poreux. En effet, nous sommes capables de fabriquer des systèmes où au moins une dimension est de l'ordre du micromètre. Par conséquent, les vitesses des écoulements sont faibles et l'écoulement est laminaire. Ainsi, des expériences à des nombres capillaires représentatifs de l'EOR sont réalisables. Un autre avantage est qu'il est possible de fabriquer des micromodèles transparents (en PDMS par exemple), ce qui permet d'imager l'écoulement, contrairement à une expérience menée dans une carotte de roche (ou core-flood). Dans cette thèse nous nous posons la question de savoir quelles sont les conséquences du glissement et de la rhéofluidification sur le drainage de l'huile. C.Cottin s'est intéressé à l'effet des conditions de mouillage sur le drainage de l'huile par des fluides newtoniens [4]. Ici, en condition de mouillage partiel on s'interroge sur les conséquences de la rhéologie du fluide pousseur sur l'invasion du micromodèle poreux hétérogène mimant la roche pétrolifère.

Pour des concentrations plus élevées en polymères, des effets élastiques non-négligeables apparaissent. L'étirement des objets sous écoulement est à l'origine du développement de contraintes normales anisotropes. La littérature fait état de travaux [5; 6] montrant que même à bas nombre de Reynolds, une solution de polymères peut s'écouler de façon turbulente quand les forces élastiques dominant devant les forces visqueuses. Dans une géométrie telle qu'une cellule de Couette, il se développe au-delà d'une vitesse de rotation des rouleaux, comparativement à la turbulence inertielle [7; 5]. Dans des géométries plus complexes qu'une cellule de Couette, les conséquences de ces instabilités sont moins bien comprises. On s'attend cependant à ce que des instabilités de vitesse modifient les mécanismes d'invasion et soient à l'origine de dissipation additionnelle et, éventuellement qu'elles facilitent la récupération.

D'ailleurs, les études menées sur le champ pétrolier de Daqing [8] depuis une vingtaine d'années suggèrent que le caractère élastique des solutions de HPAM contribue à la mobilisation de l'huile piégée dans la roche pétrolifère. Les auteurs postulent que les contraintes normales sont possiblement à l'origine d'un "effet de grattage" de l'huile piégée dans des coins. Cependant, les mécanismes en jeu restent mal compris en milieu poreux. Plus récemment, Perrin *et al.* [9] ont étudié l'écoulement de solutions rhéofluidifiantes de HPAM dans des micromodèles poreux. Ils ont observé un phénomène de rhéoépaississement pour les grands taux de cisaillement qu'ils attribuent à des effets élastiques. Comprendre et décrire

ces instabilités élastiques dans des géométries plus complexes que le Couette permettront de statuer sur l'intérêt d'utiliser des solutions de polymères plus concentrées.

Outre les polymères, d'autres fluides élastiques apparaissent comme une alternative aux solutions de polymères concentrées. Par exemple, certaines solutions de tensioactifs pouvant s'auto-assembler en micelles géantes ont des temps de relaxation extrêmement grands (i.e. $> 10^3$ s) [10]. Solvay commercialise d'ailleurs ces formulations, notamment pour des applications de fracturation hydraulique. L'intérêt de ces fluides est de pouvoir à la fois diminuer la tension de surface, augmenter la viscosité et profiter des effets élastiques. De plus, ces objets microscopiques ont la faculté de se casser puis de se recombinaer sous cisaillement [11; 12; 13] ce qui peut être un avantage dans les milieux à faible perméabilité où la taille des objets est déterminante.

Un second volet de cette thèse consiste à étudier les écoulements de solutions élastiques de polymère et de micelles géantes au sein de micromodèles à géométries contrôlées tout en imageant les écoulements. On s'interroge sur les conséquences de cette instabilité dans différentes géométries car si la turbulence élastique en géométrie de Couette est bien décrite, ce n'est pas le cas dans des géométries plus complexes et plus proches de celle qu'est le milieu poreux.

En considérant les instabilités qui existent ainsi que les temps caractéristiques très longs de ces systèmes, on devine que les mesures de rhéologie classique utilisant un rhéomètre rotatif vont trouver leurs limites. En effet, ces matériaux viscoélastiques violent au moins une des hypothèses de mesure sur lesquelles s'appuie le rhéomètre pour fournir une mesure moyenne (glissement, écoulements qui dépendent du temps, non laminarité...).

C'est pourquoi, nous proposons de coupler une étude s'appuyant sur les méthodes de rhéologie classique à une étude plus originale de rhéologie locale où nous tirons parti des avantages offerts par la microfluidique. L'essor des techniques permettant l'étude locale des écoulements, la vélocimétrie notamment, est en grande partie due à la microfluidique. Des méthodes de vélocimétrie ultra-sonore [14] ou de rhéo-optique [15] se sont effectivement révélées performantes pour décrire localement des écoulements complexes.

La turbulence élastique est ainsi étudiée dans des géométries courbes puis rectilignes. Les réseaux de canaux sont alors complexifiés pour se rapprocher du milieu poreux. Forts de ces études, on s'interroge alors sur les conséquences de ces instabilités dans des micromodèles à géométrie plus complexe.

Le manuscrit est organisé comme suit. Une première partie vise à présenter les notions théoriques et expérimentales utiles à la compréhension de ces travaux de thèse. Le chapitre 2 présente le protocole de microfabrication que nous avons développé au cours de cette thèse. Cette technique permet de faire des puces microfluidiques entièrement en résine photosensible SU-8. La troisième partie présente l'étude de la rhéologie volumique des solutions de polymères que nous avons utilisées. Ces solutions de polymères sont utilisées comme fluide pousseur d'huile au cours d'expériences de drainage en milieux poreux modèles que nous présentons dans le chapitre 4. Le chapitre 5 présente l'étude de la rhéologie de solutions de

micelles géantes. Nous présentons une caractérisation classique au rhéomètre puis réalisons une étude exhaustive de l'écoulement d'une solution élastique en géométrie courbe. Au chapitre 6, nous montrons que l'instabilité élastique a des conséquences sur la rhéologie locale dans un microcanal rectiligne. Enfin, nous nous intéressons aux conséquences de la turbulence élastique dans des géométries plus complexes au chapitre 7.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1 Ecoulement en milieux poreux

1.1.1 Ecoulements à l'échelle de Darcy

1.1.1.1 Description générale d'un milieu poreux

Un milieu poreux est une matrice constituée de pores et de canaux dont la taille peut varier dans une large gamme (typiquement de la centaine de nanomètres au centimètre). Ces pores, dans lesquels des fluides s'écoulent, peuvent être interconnectés (Fig.7.2). Le sable, ou les roches pétrolifères sont des exemples typiques de milieux poreux.

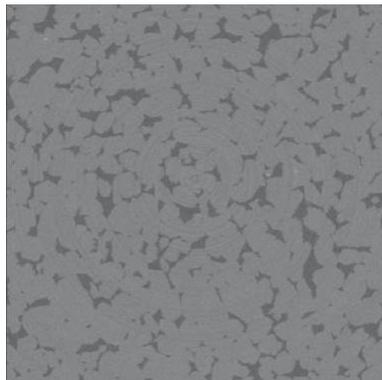


FIGURE 1.1 – Coupe 2D obtenue par microtomographie d'un grès de Fontainebleau [16]. La porosité est de $\Phi=14.5\%$. La taille de l'image 3D correspondante est de 500^3 et la taille d'un pixel est de $6 \mu\text{m}$.

L'étude de tels systèmes est difficile à cause de la grande complexité du réseau poreux. La description complète de l'écoulement dans un milieu poreux nécessite de connaître localement en détail la forme des canaux. Dans l'industrie pétrolière, la taille du réservoir est de l'ordre du kilomètre, il est donc impossible de simuler l'écoulement de façon exhaustive dans un tel milieu. De ce fait, l'ingénierie pétrolière ne considère pas les phénomènes

à l'échelle du pore mais considère une échelle intermédiaire entre celle du pore et celle du réservoir appelée échelle de Darcy où il est possible de travailler avec des grandeurs moyennes.

Un des paramètres décrivant un milieu poreux est *la porosité* Φ qui représente la proportion volumique des pores V_{pores} dans le matériau relativement au volume total du milieu poreux V_{total} . Elle est telle que :

$$\Phi = \frac{V_{pores}}{V_{total}}. \quad (1.1)$$

A partir d'un échantillon de volume V_0 , on peut aussi définir par S la surface interne des pores. *L'aire spécifique* d'un poreux est définie comme le rapport $A_s = S/V_0$. Les méthodes classiques de mesures d'aires spécifiques sont l'adsorption de gaz où l'analyse des coupes de la roche.

La porosité et l'aire spécifique sont des propriétés macroscopiques pour le milieu poreux. D'autres paramètres sont importants au niveau microscopique en particulier quand un fluide circule dans l'espace des pores. On peut citer *la connectivité* qui caractérise le nombre de voisins pour un pore. On peut aussi définir *la tortuosité* qui représente le caractère non rectiligne des trajectoires du fluide à cause du désordre géométrique qui existe dans le milieu poreux.

1.1.1.2 Equation de Darcy en monophasique

On considère ici un milieu poreux totalement imbibé, c'est à dire que le volume des pores est entièrement rempli de fluide. L'étude fondatrice des écoulements dans les pores a été réalisée par Darcy en 1956. Il a mis en évidence une relation linéaire entre la vitesse et la différence de pression appliquée aux bornes du matériau poreux homogène et isotrope parcouru par un écoulement à faible vitesse. Avec ces hypothèses, le débit moyen de l'écoulement Q est donné par :

$$\vec{Q} = -\frac{k}{\eta}(\vec{\nabla}P - \rho\vec{g}), \quad (1.2)$$

avec η la viscosité dynamique du fluide, ∇P le gradient de pression appliqué à l'échantillon et k *la perméabilité* du milieu poreux. Ce paramètre est indépendant de la nature du fluide et ne dépend que de la structure du réseau de pores du matériau. La perméabilité d'un matériau correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide de référence sous l'effet d'un gradient de pression.

Les modèles de perméabilité visent à exprimer la perméabilité en fonction des paramètres géométriques du réseau de pores. Une modélisation classique consiste à considérer le milieu poreux comme une assemblage de canaux connectés les uns aux autres. Par exemple, la relation semi-empirique de Carman-Kozeny dérivée de la loi de Poiseuille qui exprime la perméabilité du milieu en fonction de la surface spécifique et de la porosité.

1.1.1.3 Loi de Darcy dans le cas diphasique

Contrairement au cas du monophasique, la loi de Darcy en diphasique est empirique. Il s'agit de prendre en compte les interactions microscopiques entre les deux fluides. La présence d'une interface va induire des phénomènes de capillarité dans le poreux qui causent localement d'importantes fluctuations de pression dans l'huile et dans l'eau. L'idée est alors de prendre en compte ces effets dans l'équation de Darcy.

Considérons par exemple un milieu poreux saturé d'huile (o) et envahi par de l'eau (w). La perméabilité absolue du réservoir est notée K , la viscosité de l'huile η_o et celle de l'eau η_w . Dès lors que l'expérience commence, l'eau envahit le milieu poreux et de moins en moins de pores sont disponibles pour l'huile. On note \vec{Q}_w le débit de l'eau et \vec{Q}_o le débit de l'huile. L'équation de Darcy s'écrit alors sous la forme d'un système de deux équations :

$$\frac{\vec{Q}_w}{S} = -\frac{Kk_{rw}}{\eta_w} \cdot \vec{\nabla} p_w, \quad (1.3)$$

$$\frac{\vec{Q}_o}{S} = -\frac{Kk_{ro}}{\eta_o} \cdot \vec{\nabla} p_o, \quad (1.4)$$

où k_{rw} et k_{ro} désignent les perméabilités relatives de l'eau et de l'huile, p_w et p_o sont les pressions dans l'eau et dans l'huile respectivement.

Les saturations en eau et en huile sont notées S_{wi} et S_{oi} . La saturation d'un liquide dans le milieu poreux désigne le volume occupé par le fluide relativement au volume total des pores. Les saturations des fluides respectifs sont liées par :

$$S_{wi} + S_{oi} = 1. \quad (1.5)$$

Les perméabilités relatives dépendent des saturations de chacun des fluides. Si l'eau occupe l'intégralité du milieu, c'est à dire que $S_{wi}=1$ alors $k_{rw}=1$ et $k_{ro}=0$. Ces perméabilités relatives se déterminent expérimentalement par des expériences d'injection en carottes (coreflooding). Les variations typiques de perméabilité sont représentées sur la figure 1.2.

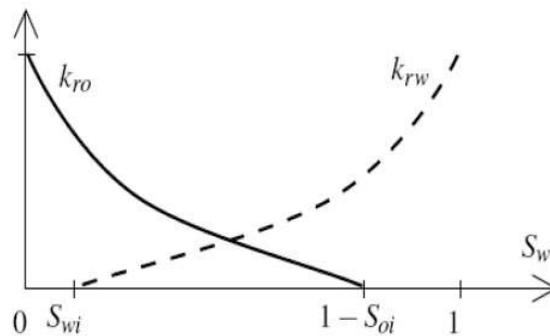


FIGURE 1.2 – Variations des perméabilités relatives de l'eau k_{rw} et de l'huile k_{ro} en fonction de la saturation en eau S_w dans le milieu.

k_{rw} s'annule pour une valeur non nulle S_{wi} . En effet, au-dessus de cette valeur seuil de saturation l'eau ne percole par le milieu. C'est-à-dire que l'eau ne crée pas un chemin continu entre l'entrée et la sortie du milieu. De même pour l'huile, il faut une saturation minimum $(1-S_{oi})$ pour créer un chemin et mettre l'huile en mouvement. La forme de ces courbes dépend fortement du nombre capillaire Ca imposé au système. Plus Ca est grand plus S_{oi} tend vers 0.

Pour tenir compte des changements de saturation en eau et en huile, les équations de conservation s'écrivent :

$$\Phi \frac{\partial S_w}{\partial t} + \vec{\nabla} v_w = 0, \quad (1.6)$$

$$\Phi \frac{\partial S_o}{\partial t} + \vec{\nabla} v_o = 0. \quad (1.7)$$

Le système d'équation défini par les équations 1.3 et 1.4 compte six inconnues ($Q_w, Q_o, S_w, S_o, p_w, p_o$). Nous avons défini cinq équations (1.3 à 1.7). Le modèle de Buckley-Leverett permet de fermer le problème. Il consiste à négliger les effets capillaires et à considérer que la pression de l'eau et dans l'huile sont égales. On peut ainsi considérer que $p_w = p_o$.

1.1.2 Ecoulements à l'échelle du pore

Dans le cadre d'un écoulement diphasique en milieux poreux, il est nécessaire de considérer l'écoulement à l'échelle du pore. Il s'agit alors de prendre en compte les effets de mouillage et de capillarité entre les deux fluides. Dans cette section, nous définirons d'abord les notions de mouillage et tension de surface. Nous introduirons alors les paramètres qui gouvernent ces écoulements.

1.1.2.1 La tension de surface

Les molécules d'une phase condensée (solide ou liquide) sont soumises à des forces cohésives avec leurs voisines. Créer une interface revient à perdre une partie de cette énergie de cohésion. Cette énergie à payer est l'énergie de surface E_s , elle est proportionnelle à l'aire de l'interface A et à un coefficient γ dénommé tension de surface :

$$E_s = \gamma A. \quad (1.8)$$

La tension de surface est à l'origine d'effets capillaires qui sont omniprésents à l'échelle submillimétrique : formation de gouttes de pluie, imprégnation des matériaux poreux ou sustentation d'insectes à la surface d'une mare. Considérons maintenant une goutte d'eau en équilibre avec sa vapeur et négligeons les forces gravitationnelles. La goutte adopte une forme sphérique pour minimiser son énergie de surface. La courbure de la surface traduit une différence de pression entre la phase liquide et la phase gaz. On note γ la tension superficielle de la goutte. L'énergie libre de surface de la goutte est donnée par $E_s = 4\pi R^2 \gamma$

où R est le rayon de la goutte. Si le rayon de cette goutte est augmenté d'un incrément dR alors l'énergie de surface augmente de $8\pi R\gamma dR$. Cette énergie est compensée par les forces de pression entre l'eau liquide et la vapeur. L'incrément de pression nécessaire est noté Δp . Le travail nécessaire pour augmenter la taille de la goutte de dR est donné par $\Delta p \cdot 4\pi R^2 dR = 8\pi R\gamma dR$. Par conséquent, la différence de pression entre la surface de la goutte et la vapeur est telle que :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R}. \quad (1.9)$$

Cette expression est appelée équation de Young-Laplace, elle a été établie en 1805 [17]. Dans le cas général elle s'écrit :

$$\Delta P = \gamma C; \quad (1.10)$$

où C est la courbure de l'interface considérée. Cette différence de pression entre deux phases est appelée *pression capillaire* ou pression de Laplace.

1.1.2.2 Le mouillage

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide sur un substrat solide ou liquide. Pour définir un état de mouillage il convient de caractériser un système composé de trois phases en équilibre thermodynamique. L'étude du système, substrat (noté S), phase liquide (noté L) et une phase vapeur (noté V) aide à comprendre les mécanismes en jeu.

Lorsque l'on dépose une goutte de phase L sur le substrat S immergé où coexiste la phase V, deux états de mouillage peuvent exister. Si la goutte ne s'étale pas et forme un angle macroscopique avec la surface S alors on parle de **mouillage partiel**. En revanche, si la goutte s'étale pour former un film macroscopique homogène sur la surface alors on parle de **mouillage total**.

Dans cette thèse nous ne nous intéressons qu'à des cas où le substrat S est un solide. Il existe un troisième type de mouillage, le **mouillage pseudo-partiel**. Il décrit la situation où le liquide L crée un film microscopique sur la surface S et il existe un angle macroscopique.

Pour définir un état de mouillage on considère un paramètre d'étalement S . Pour le calculer on réalise un bilan des tensions de surfaces intervenant dans l'équilibre de la goutte. La tension de surface γ_{1-2} d'une interface entre une phase 1 et une phase 2 représente l'énergie libre nécessaire pour augmenter d'une unité d'aire cette interface. On considère ainsi trois tensions de surface (voir fig.1.3) :

- La tension de surface solide-vapeur : γ_{SV}
- La tension de surface solide-liquide : γ_{SL}
- La tension de surface liquide-vapeur : γ_{LV}

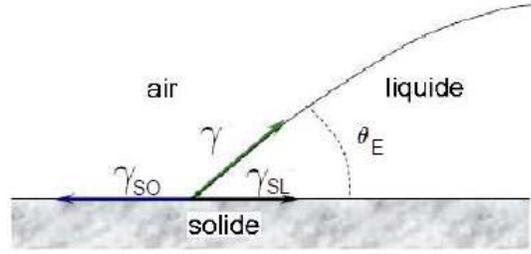


FIGURE 1.3 – Tensions de surfaces considérées dans le cas d'une goutte posée sur une surface solide.

Le paramètre d'étalement S est alors défini comme :

$$S = E_{substrat}^{sec} - E_{substrat}^{mouille}, \quad \text{soit :} \quad S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV}. \quad (1.11)$$

1.1.2.3 Cas du mouillage partiel

Au cours de cette thèse, les écoulements diphasiques en micromodèles sont étudiés dans des conditions de mouillage partiel. Le paramètre d'étalement S est alors négatif. Une goutte de liquide déposée sur une surface fait alors un angle de contact fini à l'équilibre θ_E avec la surface. La loi de Young [18] relie les tensions de surface du système et cet angle de contact à l'équilibre. Elle est telle que :

$$\gamma_{LV} \cos(\theta_E) = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}). \quad (1.12)$$

Si cette goutte grossit, elle va former un angle d'avancée θ_A alors que si on aspire cette goutte, elle va former un angle de recul $\theta_R \neq \theta_A$. Cette différence entre les angles d'avancé et de recul est appelée hystérésis de l'angle de contact. Il est caractéristique de l'état de la surface. Pour une surface très propre la différence entre les deux angles sera petite. En pratique, cet hystérésis a pour conséquence d'ancrer la ligne de contact et donc de bloquer les ménisques.

1.1.2.4 Pression capillaire dans un milieu poreux

Pour un écoulement diphasique en milieu poreux, l'angle de contact intervient dans la définition de la pression capillaire. En considérant un pore de rayon r et une interface faisant un angle de contact θ avec la surface. La pression capillaire dans ce pore est alors :

$$p_c = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta. \quad (1.13)$$

En milieu poreux, si le fluide en place est poussé par un fluide mouillant alors on est dans le cadre de l'imbibition. En revanche, si le fluide en place est non-mouillant on réalise une expérience de drainage.

1.1.2.5 Paramètres clés

Dans le cas d'un écoulement diphasique en milieux poreux en l'absence de gravité, on considère trois types de forces dans le milieu : les forces visqueuses dans le fluide pousseur, les forces visqueuses dans le fluide en place et les forces capillaires à l'interface entre les deux fluides.

Deux nombres adimensionnés permettent de quantifier l'impact d'un terme par rapport à l'autre : le nombre capillaire et le rapport de viscosité M .

Le nombre capillaire (Ca) traduit la compétition qui existe entre les forces visqueuses et les forces capillaires. Il est tel que :

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma \cos \theta}, \quad (1.14)$$

où η est la viscosité d'une des deux phases (nous choisissons toujours la viscosité du fluide qui envahit le milieu par la suite). v est la vitesse de ce même fluide et γ est la tension de surface entre les deux phases. Ainsi, lorsque $Ca \ll 1$, les forces capillaires dominent dans l'écoulement. Au contraire, lorsque $Ca > 1$, les forces visqueuses dominent. L'autre paramètre à considérer est le rapport de viscosité M entre les deux fluides. Il est tel que :

$$M = \frac{\eta_w}{\eta_o}. \quad (1.15)$$

où η_o est la viscosité de la phase en place et η_w la viscosité de la phase qui envahit le milieu. Là encore, le rapport inverse peut-être utilisé pour définir ce même paramètre.

A l'échelle du réservoir, la vitesse d'avancée du front est très lente (\simeq cm/jour) et le nombre capillaire est très faible (de l'ordre de 10^{-6}).

Les forces capillaires jouent donc un rôle local alors que les forces visqueuses ont un effet à plus grande échelle. Ces forces sont à l'origine de l'invasion hétérogène du milieu poreux par le fluide pousseur que l'on appelle digitation. Par la suite nous insisterons sur l'origine de ces instabilités et en donnerons les conséquences.

1.1.3 Invasion en micromodèles

Dans le milieu pétrolier, la majorité des travaux expérimentaux portant sur les écoulements diphasiques se cantonnent à des injections en carottes de roches (coreflood). Ces milieux ont le mérite d'être fidèles au milieu naturel et conduisent à la mesure des perméabilités relatives et de saturations résiduelles en huile. Cependant, ces grandeurs macroscopiques ne permettent pas de rendre compte de la phénoménologie à l'échelle du pore.

La première étude portant sur l'écoulement de fluides newtoniens dans des milieux poreux modèles a été réalisée par Christopher *et al.*[19]. Les milieux sont alors une somme de capillaires présentant des contractions et divergences. L'écart au tube rectiligne est pris en compte par l'introduction d'un facteur géométrique appelé tortuosité.

Depuis les années 1980, les systèmes microfluidiques autorisent l'étude des écoulements à l'échelle du pore dans des milieux mimant la roche pétrolière. Ces milieux poreux bi-dimensionnels sont des réseaux de canaux dont les dimensions sont de l'ordre de celles

de la taille des pores de la roche. Ces outils sont le plus souvent en polydiméthylsiloxane (PDMS) [9] mais peuvent aussi être en NOA [20; 21] ou encore en verre [22] par exemple.

Au cours de cette thèse nous avons développé une méthode pour fabriquer des micro-modèles. Nous détaillerons un tel protocole dans le Chapitre 2.

1.1.3.1 Diagramme de Lenormand

En réalisant des expériences de drainage en micromodèles, les travaux de Lenormand *et al.* [23] ont permis de définir de façon qualitative des régimes d'invasion en fonction des paramètres d'intérêt dans ces expériences, c'est à dire M et Ca . Dans ces expériences, systématiquement un fluide non-mouillant est piégé dans un réseau modèle de pores connectés à deux dimensions. Cette phase est alors envahie par un fluide immiscible à débit ou gradient de pression imposé. Les situations caractéristiques sont recensés dans un diagramme de phase où l'axe des abscisses représente le paramètre M et l'axe des ordonnées représente le nombre capillaire Ca . Les simulations numériques et expériences amènent à décrire trois régimes d'invasion (Fig.1.4) :

- Ca est faible et M est supérieur à 1. Dans ce cas, l'écoulement est piloté par la taille des pores (Fig.1.8 (haut)). Seuls les pores les plus gros sont envahis et on observe des digitations capillaires. Les forces visqueuses sont négligeables dans les deux fluides.

- Ca est grand et M est inférieur à 1. Le fluide en place est donc plus visqueux que celui qui le pousse. On observe la formation de digitations visqueuses (Fig.1.5 (e-f)). La perte de charge dans le fluide pousseur est négligeable.

- Ca est grand et M est supérieur à 1. Dans ce cas, l'invasion se fait selon un front compact (Fig.1.8 (bas)). Les forces capillaires sont faibles et la perte de charge dans le fluide pousseur est négligeable.

Notons que les frontières entre chacune de ces zones sont définies qualitativement. Les deux paragraphes qui suivent visent à expliciter l'origine des digitations visqueuses et capillaires.

1.1.3.2 Digitation visqueuse

La digitation visqueuse se produit dès lors qu'un fluide visqueux (viscosité notée η_1) est poussé par un fluide moins visqueux (viscosité notée η_2) [24]. Cette instabilité a été largement étudiée dans la littérature [1; 18; 25], en cellule de Hele-Shaw notamment et est connue sous le nom d'instabilité de Saffman-Taylor.

$$M = \frac{\eta_2}{\eta_1}. \quad (1.16)$$

Elle donne lieu à la progression dans le milieu d'un doigt de digitation de taille caractéristique $\lambda=w/W$ où w est la largeur du doigt et W la largeur de la cellule de Hele-Shaw. Les

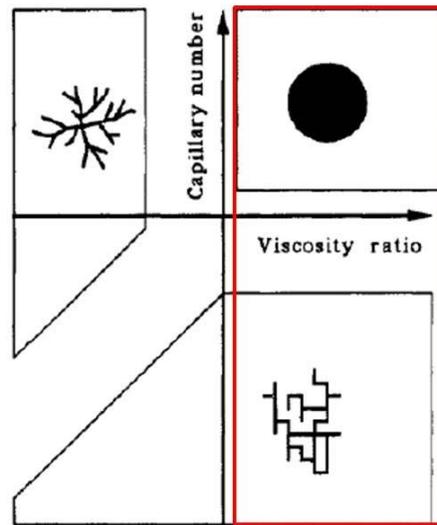


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase qualitatif de Lenormand [23] recensant les différents scénarios rencontrés dans le cadre d’expérience de drainage en fonction des valeurs de Ca et M . Le cadre rouge repère la zone dans laquelle notre étude se porte par la suite.

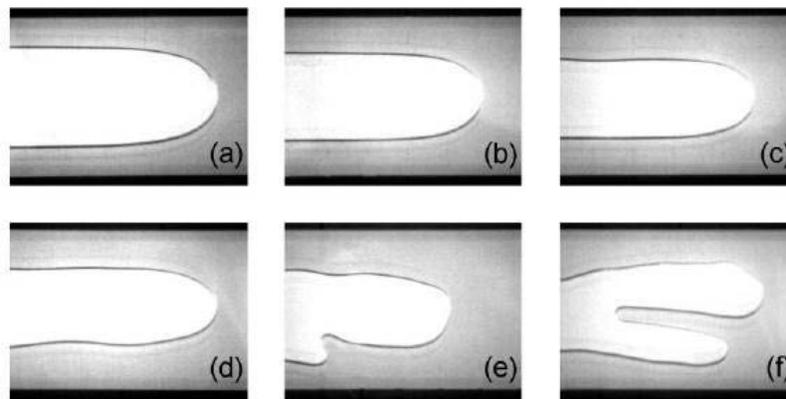


FIGURE 1.5 – Suspension de grains dans une phase visqueuse piégée dans une cellule de Hele-Shaw et envahie par une phase moins visqueuse [24]. De (a) à (f) la vitesse d’invasion augmente.

expériences ont montré [1] que λ décroît en fonction du nombre capillaire imposé Ca et atteint une valeur asymptotique de 0.5. Dans ce cas où le rapport de viscosité est défavorable, les effets capillaires et la perte de charge dans le fluide en place sont négligeables.

Dans un milieu poreux, ce n’est pas seulement le contraste de viscosité qui conduit à des digitations visqueuses. Homsy *et al.* [26] ont montré qu’il existe une vitesse critique V_c au-delà de laquelle des digitations visqueuses se développent. Cette vitesse dépend du rapport de mobilité η_i/k_{ri} et de la densité ρ_i . Ainsi, dans le cadre de l’invasion d’une phase

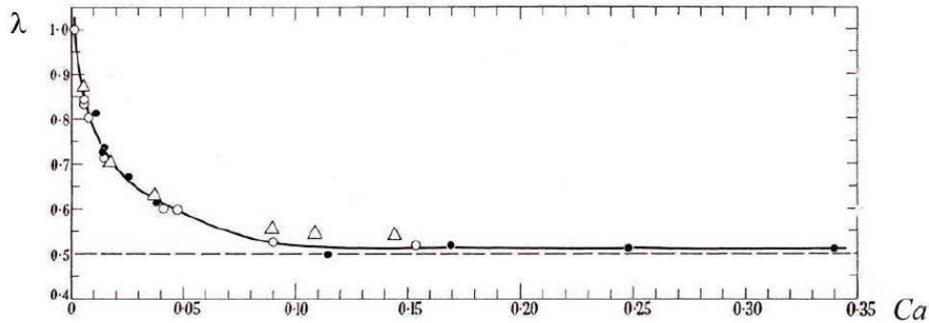


FIGURE 1.6 – Photos extraites de [18]. Les deux photos correspondent à l'invasion d'une cellule de Hele-Shaw (largeur $w=10$ cm, épaisseur $e=250 \mu m$) remplie d'un fluide visqueux par un fluide moins visqueux.

1 par une phase 2, V_c est telle que :

$$V_c = \frac{(\rho_2 - \rho_1)g}{\eta_2/k_2 - \eta_1/k_1}. \quad (1.17)$$

Le modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation) introduit en 1984 par Patterson [27] fait une analogie entre les phénomènes d'aggrégation limités par la diffusion et la digitation visqueuse dans les milieux poreux. Des travaux tels que ceux de Lovoll *et al.* [28] ont permis de vérifier cette théorie expérimentalement. Ils ont effectivement considéré un écoulement diphasique pour lequel le rapport de viscosité est largement défavorable ($M \ll 1$). Les figures de digitations visqueuses se développent à partir d'un nombre capillaire critique (c'est à dire une vitesse critique) (voir Fig.1.9).

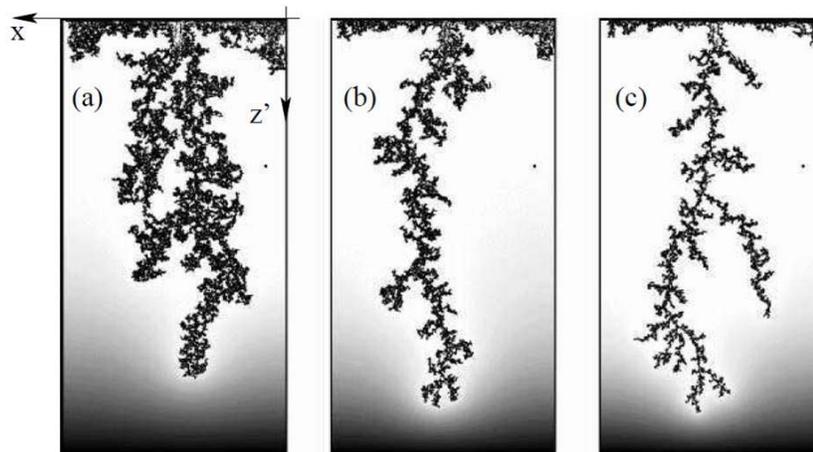


FIGURE 1.7 – Figures d'invasions observées pour l'invasion d'un milieu poreux 2D rempli d'eau-glycérol poussé par de l'air [28]. Pour les trois clichés $M=10^{-4}$ et (a) : $7 \cdot 10^{-2}$, (b) : $5.9 \cdot 10^{-2}$, (c) : 0.22 .

1.1.3.3 Digitation capillaire

Dans le cadre d'un écoulement diphasique, il existe une compétition entre les forces visqueuses et les forces capillaires. Précédemment, nous avons mentionné que le nombre adimensionné qui évalue le rapport de ces deux termes est le nombre capillaire Ca (1.15).

Ainsi, pour les très faibles nombres capillaires ($Ca < 10^{-5}$) les forces visqueuses deviennent négligeables devant les forces capillaires. C'est-à-dire que c'est la pression capillaire (1.13) qui gouverne l'écoulement. La pression capillaire étant liée à la taille du pore, c'est l'hétérogénéité de taille du milieu qui est responsable des digitations. Le fluide s'écoule alors dans les pores où la pression capillaire est la plus faible (Fig.1.8 (haut)).

Pour que le fluide pousseur envahisse un pore donné, l'incrément de pression ΔP dû aux forces visqueuses doit être supérieur à la pression capillaire P_c dans ce pore. Il s'agit également de tenir compte des hétérogénéités de taille du milieu. La condition d'invasion portant sur l'incrément de pression s'écrit alors $\Delta P > \epsilon P_c$ où ϵ est l'écart-type relatif de courbure lié à la dimension des canaux.

Le fluide pousseur crée un chemin de pores connectés jusqu'à atteindre la sortie du milieu poreux : c'est la percolation. Au cours de l'invasion, les chemins préférentiels ont piégé des poches de fluide mouillant

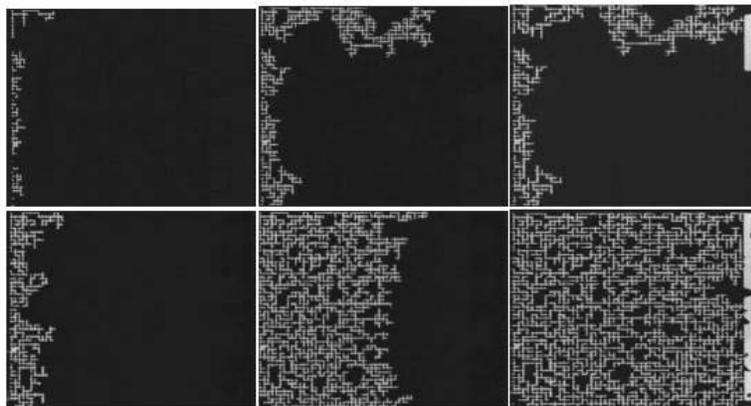


FIGURE 1.8 – Expérience de drainage dans un micromodèle poreux en PDMS [22]. Le fluide injecté est de l'huile fluoré (en gris clair), le fluide piégé est de l'eau et $M=3.4$. Le temps d'invasion augmente de la gauche vers la droite (haut) Situation de digitation capillaire $Ca=9 \times 10^{-7}$. (bas) Situation d'invasion homogène $Ca=2.4 \times 10^{-4}$.

La taille des doigts de digitation d'invasion est décrite par un mécanisme d'invasion-percolation [29]. A chaque pas de temps, l'interface se déplace de proche en proche et envahit le pore qui a la plus forte probabilité d'être envahi (celui où la pression capillaire est la plus faible). Le processus est valable jusqu'à ce que le fluide pousseur ait percolé, c'est-à-dire que la phase poussante ait créé un chemin direct entre l'entrée et la sortie. Wilkinson et Willemsen ont déterminé la dimension fractale de l'interface obtenue à la

percolation en fonction de la masse M du fluide pousseur et de la longueur L du milieu poreux. En l'absence de forces visqueuses (i.e. $Ca \rightarrow 0$) ils prédisent l'évolution suivante :

$$M(L) \propto L^{D_{trap}}. \quad (1.18)$$

Dans le régime où le fluide pousseur digite, la longueur caractéristique exploitable est la taille du front ξ . La distance ξ est aussi la distance à partir de laquelle un ménisque bloqué par les effets capillaires peut avancer. Cette longueur définit à la fois la taille du front d'invasion et la taille des poches d'huile restées piégées en aval du front et décroît en fonction du nombre capillaire. La théorie de l'invasion-percolation prédit une variation en loi de puissance $\xi \sim Ca^{-\nu}$. Une telle tendance a été vérifiée par les travaux de C.Cottin [4] (Fig.1.10).

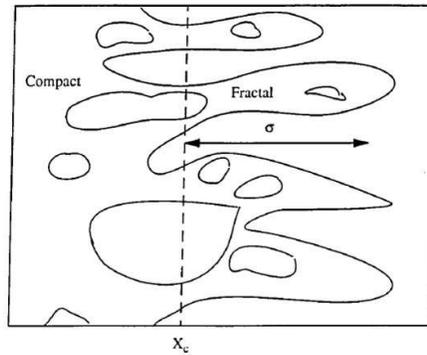


FIGURE 1.9 – Représentation schématique de la situation pendant le drainage. Sur une distance ξ , des figures fractales se développent. Au-delà les ménisques ne sont plus bloqués et le front est stable [30].

1.1.3.4 Quantification de la digitation

En présence de digitation capillaire, la phase envahissante envahit le milieu de façon inhomogène et des doigts de digitation se développent. Ces formes fractales ont une longueur moyenne ξ . Le front tend à se compacter à mesure que Ca augmente. Par conséquent, ξ décroît en fonction de Ca . La transition d'un régime capillaire à un régime d'invasion homogène peut d'ailleurs être repérée dès lors que ξ est de l'ordre de la taille d'un pore.

La théorie d'invasion-percolation avec forces visqueuses prédit une variation en loi de puissance du type $\xi \sim Ca^{-\nu}$. Des arguments de champs moyen prédisent une variation telle que $\xi \sim Ca^{-1/2}$ [31]. Dans les travaux expérimentaux de Frette *et al.* [32] la variation est telle que $\xi \sim Ca^{-0.6 \pm 0.2}$.

Une approche originale consiste à quantifier la digitation à partir de la mesure de la vitesse des ménisques qui avancent dans le micromodèle. C.Cottin *et al.* [4; 22] ont adopté cette démarche dans le cadre d'expériences de drainage de l'huile dans des milieux poreux modèles par des fluides newtoniens.

Considérons une expérience d'invasion réalisée à débit imposé Q au sein d'un micro-modèle poreux de N_t canaux. Le développement de doigts de digitation pendant l'invasion sous-entend qu'un nombre limité N de canaux dans un micromodèle constitué de N_t canaux. Quand le front d'invasion est inhomogène, la vitesse locale des ménisques n'est plus égale à la vitesse donnée par le débit. La vitesse locale v_l des ménisques progressant dans le milieu est donnée par $v_l = Q/NS$ où S est la section d'un canal.

En revanche, si le fluide pousseur envahit de façon homogène le milieu poreux alors v_l est égale à la vitesse v imposée par le débit c'est-à-dire : $v_l = v = Q/N_t S$. La relation liant v et v_l est telle que :

$$\frac{v_l}{v} = \frac{N_t}{N}. \quad (1.19)$$

De plus la conservation du volume du fluide pousseur conduit à relier la distance ξ au nombre de canaux envahis N et à la largeur w du micromodèle par : $N = w/\xi$. De plus cette largeur est reliée au nombre total de canaux N_t par $w = \lambda N_t$. On en déduit la relation :

$$\frac{\xi}{\lambda} = \frac{N_t}{N}. \quad (1.20)$$

En combinant les équations 1.19 et 1.20 il vient :

$$\frac{\xi}{\lambda} = \frac{v_l}{v}. \quad (1.21)$$

Ils définissent alors deux nombre capillaires Ca_l et Ca_i respectivement les nombres capillaires locaux et les nombres capillaires imposés issus des vitesses v_l et v . Ils sont tels que :

$$\langle Ca_l \rangle = \frac{\eta \langle v_l \rangle}{\gamma} \quad Ca_i = \frac{\eta v}{\gamma}, \quad (1.22)$$

où $\langle v_l \rangle$ est la vitesse moyenne de toutes les vitesses locales mesurées pendant l'invasion jusqu'à la percolation tandis que γ est la tension de surface entre les deux phases. A partir de l'équation 1.21 on peut alors écrire :

$$\langle Ca_l \rangle = Ca_i \frac{\xi}{\lambda}. \quad (1.23)$$

Ils ont alors construit un modèle simple susceptible de prédire l'évolution de la taille du front ξ en fonction du nombre capillaire imposé Ca_i .

A cause des forces visqueuses, à une distance ξ du ménisque, la pression dans le fluide pousseur a augmenté d'une quantité ΔP_1 telle que $\Delta P_1 = \frac{\alpha \xi \eta \langle v_l \rangle}{h^2}$ où α est un facteur géométrique dépendant de la taille des canaux et du ratio largeur sur épaisseur, η_1 désigne la viscosité du fluide pousseur.

La distance ξ est aussi la distance à partir de laquelle un ménisque bloqué par les effets capillaires peut avancer grâce à l'incrément de pression ΔP_1 . Cet incrément doit donc être supérieur à la pression capillaire. Il vient alors la relation : $\Delta P_1 = f \epsilon P_c = f \epsilon \gamma |\cos \theta|$ où ϵ

est l'écart-type relatif lié à la dimension des canaux et f est un facteur géométrique tenant compte de la taille des canaux, sa valeur est proche de 1. On peut alors définir ξ comme :

$$\xi \simeq \frac{\epsilon p_c h^2}{\alpha \eta_1 v_l} = \lambda \frac{\Gamma \epsilon |\cos \theta|}{\langle Ca_l \rangle}, \quad (1.24)$$

où Γ est une constante géométrique introduite telle que : $\Gamma = \frac{Ch^2}{\alpha \lambda}$. En combinant les équations 1.25 et 1.23 on en déduit que :

$$\xi \simeq \lambda \sqrt{\frac{\Gamma \epsilon \cos \theta |}{Ca_i}}. \quad (1.25)$$

Les expériences de drainage en micromodèles (Fig.1.10) rendent bien compte d'une telle tendance ($\langle Ca_l \rangle \propto Ca_i^{1/2}$). Des simulations numériques s'appuyant sur du "pore network modeling" (PNM) ont également validé ces prédictions [22].

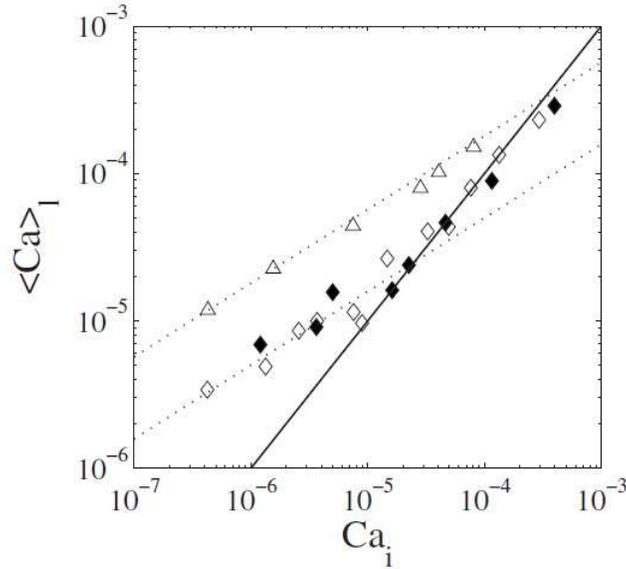


FIGURE 1.10 – Figure extraite de [22]. Variation du nombre capillaire local moyen $\langle Ca_l \rangle$ en fonction du nombre capillaire imposé Ca_i . La ligne continue représente $\langle Ca_l \rangle = Ca_i$. La ligne en pointillés correspond à $\langle Ca_l \rangle = A Ca_i^{1/2}$.

Les travaux expérimentaux de Tallakstad *et al.* ont mis en évidence une variation avec le même exposant [33].

En pratique, des formulations de fluides viscoélastiques sont utilisées pour augmenter sensiblement le rapport de viscosité fluide pousseur/huile brut. L'objectif est de s'affranchir de ces phénomènes de digitations qui limitent largement la récupération de l'huile à l'échelle du réservoir. Ces matériaux sont de bons agents viscosants à très basse concentration.

1.1.4 Conclusion

Le roche pétrolifère dans lequel le brut est piégé est un milieu poreux hétérogène tant en terme de taille des pores que de mouillabilité. Par conséquent, l'invasion est hétérogène et des phénomènes de digitations apparaissent. On distingue deux types de digitations :

- les digitations visqueuses qui surviennent dès lors que le fluide pousseur est moins visqueux que l'huile.
- les digitations capillaires se développent à cause de la distribution de taille des pores qui existe dans le milieu.

De telles instabilités limitent largement la récupération de l'huile. L'étude des écoulements dans des poreux réel 3D (coreflood) est limitée à des expériences de débit/pression. La microfluidique a permis de mieux comprendre les mécanismes qui régissent l'invasion. Ce domaine autorise effectivement la fabrication de micromodèles capables de mimer la roche poreuse. Lenormand *et al.* [23] ont proposé un diagramme généralisant les situations rencontrées dans les écoulements diphasiques en milieux poreux en fonction des deux paramètres clés : le rapport des viscosités des deux phases et le nombre capillaire.

Aussi, la possibilité de fabriquer des milieux transparents a permis d'imager les écoulement et de quantifier la digitation. Les modèles d'invasion-percolation prévoit que la taille du front ξ varie comme une loi de puissance avec le nombre capillaire Ca ($\xi \propto Ca^\nu$). Des études expérimentales et numériques ont établi ces lois d'échelles avec des fluides newtoniens.

Dans l'application EOR, les fluides viscoélastiques apparaissent comme un recours permettant d'augmenter le rapport de viscosité entre les deux phases. Les fluides viscoélastiques sont pour la plupart non-newtoniens, c'est à dire que la viscosité dépend du taux de cisaillement.

Comme le mécanisme d'invasion-percolation fait intervenir les forces visqueuses, on peut s'attendre à ce que les caractéristiques de la digitation capillaire soient modifiées et la valeur de l'exposant ν modifiée. La définition du nombre capillaire (Ca) faisant intervenir la viscosité du fluide pousseur, avec des fluides non-newtoniens, il va s'agir de prendre en compte cette non-linéarité.

Les solutions de polymères sont aussi connues pour ne pas respecter la condition de vitesse nulle à la paroi d'une surface solide. Ces vitesses de glissement peuvent même être gigantesques [3; 34] à l'échelle des tailles des pores de la roche pétrolifère. Aussi, les solutions de polymères de hautes masses molaires sont connues pour développer des forces élastiques à l'origine d'écoulements turbulents même à de faibles nombres de Reynolds. Dès lors, on peut se demander quelles vont être les conséquences du glissement et de la rhéofluidification sur le drainage en poreux. Aussi, en concentrant les solutions de polymères, des forces élastiques se développent. La suite de ce chapitre vise à étudier ces phénomènes et à en expliquer les mécanismes.

1.2 Ecoulement des fluides viscoélastiques

1.2.1 Généralités

La rhéologie (du grec *rheo* qui veut dire couler et *logos* qui signifie étude) est une notion qui a été introduite par Eugène Bingham en 1920. Au départ, il s'agissait de s'intéresser à l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière d'un point de vue général. Stricto sensu, la rhéologie est aujourd'hui considérée comme *l'étude du comportement mécanique des fluides sous écoulement*.

L'expérience de rhéologie la plus simple que l'on puisse réaliser consiste à placer un échantillon entre deux plaques séparées d'une distance H et à appliquer une force F tangentielle à l'une des plaques (voir Fig.7.13).

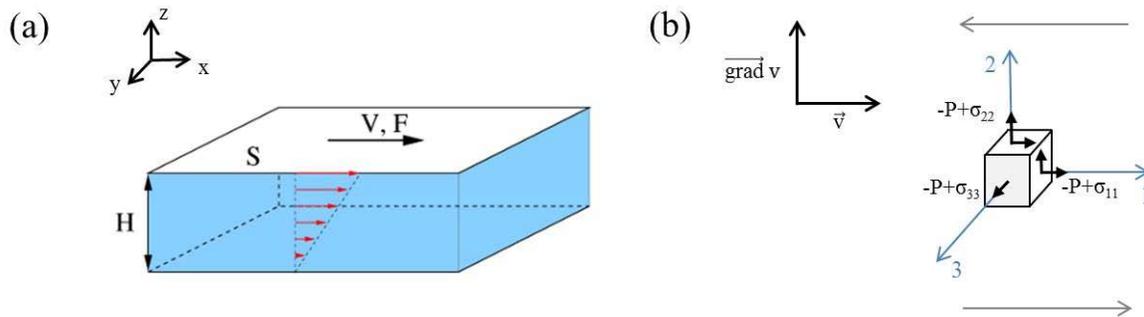


FIGURE 1.11 – (a) Représentation schématique du principe d'une expérience de rhéologie (<http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr>). L'échantillon est placé entre deux plaques de surface S distantes de H . On applique une force constante $F = \sigma S$ à la plaque supérieure. On mesure le déplacement δ de la plaque qui en résulte. La déformation du matériau est définie par $\gamma = \delta/e$ et le taux de cisaillement est relié à la vitesse de déplacement de la plaque par la relation $\dot{\gamma} = V/e$. (b) Forme générale du tenseur des contraintes dans le cas d'un écoulement de cisaillement simple.

La contrainte σ appliquée au matériau est alors la force qu'on lui applique par unité de surface :

$$\sigma = \frac{F}{S}. \quad (1.26)$$

Pour des contraintes suffisamment faibles, la réponse du matériau est linéaire. Dès lors, on peut considérer deux cas limites :

- Dans le cas du **solide élastique**, la réponse est purement élastique. C'est à dire que si la sollicitation est coupée le matériau retrouve immédiatement sa forme initiale. Le module élastique G_0 est le coefficient de proportionnalité qui fait le lien entre la contrainte et la déformation.
- Pour un **liquide newtonien**, la réponse est visqueuse et le fluide se déforme sous l'effet de la contrainte qui est proportionnelle au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. On définit

alors la viscosité η comme étant la résistance à l'écoulement d'un fluide. Elle est telle que : $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$.

1.2.2 Instrumentation

Pour caractériser les écoulements dans les fluides complexes, on utilise généralement un rhéomètre rotatif constitué d'un axe de rotation lié au moteur (à vitesse ou couple imposé) et d'une cellule de mesure. La cellule de mesure est composée d'une partie mobile liée à l'axe de rotation (le rotor) et d'une partie fixe (le stator). Le fluide est confiné entre le stator et le rotor (entrefer).

Sur la figure 1.12 nous présentons les deux géométries les plus couramment utilisées pour réaliser des mesures de rhéologie.

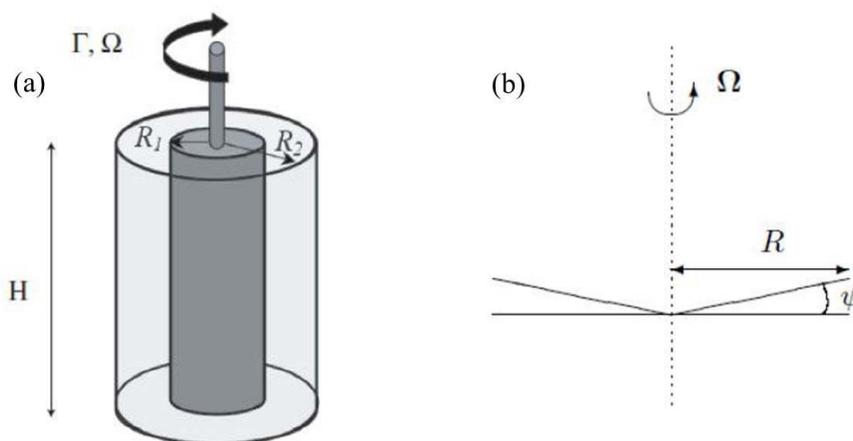


FIGURE 1.12 – (a) Représentation schématique d'une géométrie de Couette cylindrique. (b) Représentation schématique d'une géométrie cône-plan.

Un rhéomètre rotatif permet d'établir une relation entre le couple imposé Γ (ou la vitesse de rotation Ω) ou inversement si Ω est imposée. Les deux sous-sections suivantes visent à expliciter comment il est possible de remonter à la courbe d'écoulement dans une cellule de Couette et une géométrie cône-plan.

1.2.2.1 La cellule de Couette

Une cellule de Couette est constituée de deux cylindres concentriques R_1 et R_2 ($R_1 < R_2$) et de hauteur H (voir Fig.1.12). Le rhéomètre impose un couple Γ qui met en mouvement le cylindre intérieur (rotor) à la vitesse de rotation Ω .

Dans la limite des entrefers petits ($R_2 - R_1 \ll R_1$), le cisaillement peut être considéré comme simple [35]. Dans l'hypothèse d'un écoulement incompressible et en négligeant les effets de bords, le champ de vitesse est tel que $\vec{v}(r) = v(r) \vec{e}_\theta$. Pratiquement, les rhéomètres commerciaux indiquent les valeurs moyennes des contraintes et cisaillements locaux dans l'entrefer pour un fluide newtonien $\sigma_{r\theta}(r) = \eta \dot{\gamma}$.

La contrainte σ et le cisaillement $\dot{\gamma}$ sont alors directement liés à :

$$\sigma = \frac{R_1^2 + R_2^2}{4\pi h R_1^2 R_2^2} \Gamma \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} \Omega. \quad (1.27)$$

Si le comportement du fluide n'est pas newtonien on peut donc s'attendre à un décalage entre la loi rhéologique donnée par le rhéomètre et le comportement local du fluide. Toutefois, lorsque le rapport d'aspect de la cellule est faible ie $e/R_1 \ll 1$, on peut considérer que la loi rhéologique globale calculée par le rhéomètre pour un fluide newtonien peut être confondue avec le comportement rhéologique local de la plupart des comportements non newtoniens.

1.2.2.2 Géométrie cône-plan

Dans une cellule cône-plan (Fig.1.12 (b)), l'écoulement est généré par la rotation du cône de rayon R . L'angle ψ entre la génératrice du cône et la plaque inférieure est faible.

Dans cette géométrie, l'écoulement est généré par rotation du cône. Le champ de vitesse dans cette génératrice est du type $\vec{v} = v(z) \vec{e}_\theta$. Lorsque l'angle α entre la génératrice du cône et la surface de la plaque inférieure est faible, on peut considérer que le profil de vitesse est linéaire. Le cisaillement est alors constant dans l'entrefer et proportionnel à la vitesse angulaire du cône via la relation :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \alpha}. \quad (1.28)$$

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

$$\sigma = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3}. \quad (1.29)$$

1.2.2.3 Contraintes normales

Dans certains fluides complexes, des contraintes normales à l'écoulement peuvent se développer (fig.7.13 (b)). On définit les premières (N_1) et deuxièmes (N_2) différences des contraintes normales σ_{ii} (où $i=1,2,3$), par :

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}, \quad N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33}. \quad (1.30)$$

Ces coefficients représentent l'anisotropie des contraintes normales qui peuvent être à l'origine d'instabilités dans les fluides complexes. Dans une cellule cône-plan, la première différence des contraintes normales N_1 est à l'origine d'une force normale $\vec{F}_z = F_z \vec{e}_z$ qui s'applique sur le cône. C'est la mesure de F_z qui permet de remonter à N_1 par la relation :

$$N_1 = \frac{2}{\pi R^2} F_z. \quad (1.31)$$

Les contraintes normales anisotropes sont responsables d'effets spectaculaires comme celui montré sur la Figure 1.13 (a). Il s'agit d'un fluide viscoélastique dans lequel plonge

une tige cylindrique. Lorsque la tige est mise en rotation, le liquide monte le long de sa surface (quel que soit le sens de rotation). C'est l'effet Weissenberg. S'il était newtonien, le liquide fuirait vers l'extérieur sous l'action de la force d'inertie (Fig.1.13 (b)).



FIGURE 1.13 – (a) Effet weissenberg (<http://web.mit.edu.nmf/>)(b) Fluide newtonien cisailé par une tige et éjecté vers les parois par la force d'inertie [36].

Nous verrons par la suite que ces contraintes normales anisotropes sont responsables d'instabilités d'écoulement à bas nombre de Reynolds que nous discuterons dans le cadre de **l'instabilité élastique**.

Dans la suite de ce chapitre, nous détaillons le principe d'une expérience de rhéologie linéaire (au voisinage de l'équilibre) puis d'une expérience de rhéologie non linéaire (le fluide est forcé à s'écouler).

1.2.2.4 Rhéologie linéaire

Aux faibles déformations, la structure du matériau n'est pas modifiée et la réponse du matériau est linéaire. Les expériences de rhéologie linéaire permettent de sonder les propriétés mécaniques d'un fluide complexe à l'équilibre. Par la suite on se concentre sur des mesures oscillatoires.

Une expérience de rhéologie linéaire en oscillation consiste à imposer au fluide une déformation périodique $\gamma(t)$ autour de son état d'équilibre. Supposons que cette déformation est sinusoïdale :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t, \quad (1.32)$$

avec γ_0 suffisamment faible pour que l'on reste dans le domaine linéaire. La contrainte σ_0 dans le matériau est proportionnelle à la déformation γ_0 et oscille à la même fréquence :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta(\omega)). \quad (1.33)$$

La réponse de la contrainte peut aussi s'écrire comme la somme d'un terme en phase et d'un autre terme en quadrature de phase avec la sollicitation :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t) \cos(\delta(\omega)) - \sigma_0 \sin(\omega t) \sin(\delta(\omega)). \quad (1.34)$$

On définit alors le module élastique $G'(\omega)$ et le module de perte $G''(\omega)$ du matériau :

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta, \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta. \quad (1.35)$$

La réponse du matériau s'écrit alors :

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \cos \omega t + G''(\omega) \sin \omega t]. \quad (1.36)$$

Les modules élastiques et visqueux quantifient donc la contribution en phase respectivement en quadrature de phase de la réponse du matériau. Afin de bien comprendre ce que ces modules élastiques et visqueux représentent, nous considérons deux cas limites : le solide élastique et le solide visqueux.

L'équation rhéologique d'un élastique décrit $\sigma = G_0 \gamma$. La réponse de la contrainte à une déformation sinusoïdale est donc en phase et par conséquent $G'(\omega) = E$ et $G''(\omega) = 0$.

Dans le cas d'un fluide visqueux, $\sigma = \eta \dot{\gamma}$. La contrainte est dans ce cas en quadrature de phase avec la déformation sinusoïdale imposée et on mesure alors $G'(\omega) = 0$ et $G''(\omega) = \eta \omega$.

Dans le cas de fluides complexes, $G''(\omega)$ et $G'(\omega)$ prennent des valeurs non nulles. Le comportement rhéologique du matériau est alors intermédiaire entre un solide élastique et un solide visqueux : le fluide est alors dit *viscoélastique*. On peut ainsi distinguer des comportements élastiques aux temps courts $G' \gg G''$ et visqueux aux temps longs $G' \gg G''$. Le passage d'un régime à un autre permet de définir un temps de τ_r caractéristique des réarrangements structuraux dans le matériau. Ce comportement est décrit par *le modèle de Maxwell*.

1.2.2.5 Modèle de Maxwell

Le solide élastique est modélisé par un ressort, tandis que le fluide visqueux le sera par un piston (Fig.1.14). Dans ce cas simple le temps de relaxation τ unique est tel que $\tau = \frac{\eta}{G_0}$. L'équation rhéologique du modèle de Maxwell s'écrit alors :

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G_0} + \frac{\sigma}{\eta}. \quad (1.37)$$

En utilisant les notations complexes $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ et $\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$ il vient la relation suivante :

$$\sigma_0 = \frac{i\omega}{i\omega/E + 1/\eta}. \quad (1.38)$$

En identifiant avec la relation $\sigma_0 = \gamma_0 (G' + iG'')$ on trouve les expressions des modules élastiques et visqueux d'un fluide de Maxwell :

$$G' = \frac{E\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \text{et} \quad G'' = \frac{E\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (1.39)$$

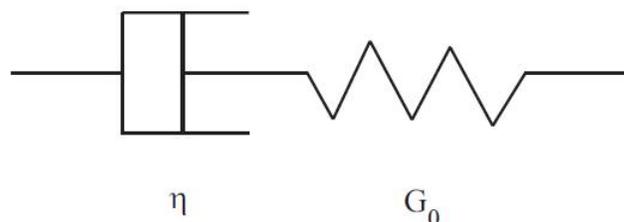


FIGURE 1.14 – Modèle phénoménologique associé au modèle de Maxwell à un seul temps de relaxation : association d'un ressort de raideur G_0 et d'un piston de coefficient d'amortissement η .

L'évolution de G' et G'' en fonction de la fréquence est représentée sur la figure 1.15 (a). Aux temps courts ($\omega > 1/\tau$), le comportement est proche de celui d'un solide élastique de module G_0 . Aux temps longs ($\omega < 1/\tau$), la réponse du fluide se rapproche de celle d'un fluide visqueux. La représentation Cole-Cole (G'' en fonction de G' (Fig.1.15 (b)) est caractéristique d'un comportement Maxwellien.

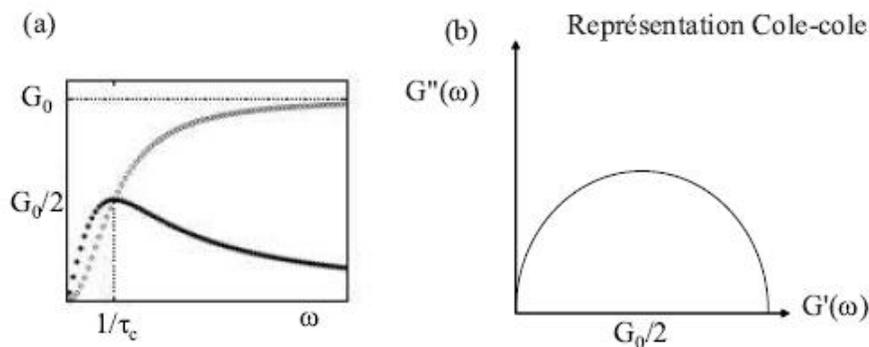


FIGURE 1.15 – Comportement en régime linéaire d'un fluide de Maxwell. (a) Représentation des modules élastiques G' et de perte G'' en fonction du logarithme de la fréquence ω . (b) Représentation Cole-Cole G'' en fonction de G' correspondante.

1.2.2.6 Rhéologie non-linéaire

Une expérience de rhéologie non-linéaire consiste à déterminer la relation entre la contrainte appliquée au matériau σ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. La courbe $\sigma = f(\dot{\gamma})$ est appelée courbe d'écoulement. Pour un fluide simple, la relation entre la contrainte et le taux de cisaillement est linéaire, la viscosité η est donc constante.

Dans le cas des fluides complexes, il existe un couplage entre la structure des objets en solution et l'écoulement qui est à l'origine de la non-linéarité de σ en fonction de $\dot{\gamma}$. Nous

nous attardons par la suite à décrire brièvement les comportements les plus rencontrés : fluides rhéofluidifiants, fluides à seuil et fluides rhéoépaississants.

- **Les fluides rhéofluidifiants** sont des fluides dont la viscosité diminue avec le taux de cisaillement. On rencontre ce phénomène dans les solutions de polymères de haute masse molaire (voir Fig.1.16(a) et (b)).

La courbe d'écoulement complète dans le plan $(\dot{\gamma}, \eta)$ peut-être décrite en trois régimes (Fig. 1.16 (a)). Aux plus faibles taux de cisaillement la viscosité est quasi-constante. On mesure alors la viscosité à cisaillement nul η_0 jusqu'à un cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ tel que $\dot{\gamma}_c = 1/\tau_R$. Le temps τ_R est le plus grand temps de relaxation du polymère. On comprend alors que pour des taux de cisaillement suffisamment faibles ($\dot{\gamma}_c < 1/\tau_R$), les chaînes ont le temps de relaxer selon un processus de reptation. La viscosité est alors constante et telle que $\eta = \eta_0$. Pour les taux de cisaillement tels que $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, la viscosité décroît avec le taux de cisaillement, c'est la zone de rhéofluidification. Pour les plus grands taux de cisaillement, la viscosité est quasi constante. On mesure alors la viscosité du solvant η_∞ . Une telle courbe peut être décrite par une loi de Carreau telle que [37] :

$$\eta - \eta_\infty = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\dot{\gamma}\tau_R)^n}. \quad (1.40)$$

Expérimentalement, quand les temps de relaxation des objets en solution sont très grands, le rhéomètre n'est pas capable de sonder la zone de taux de cisaillement pour laquelle on mesure η_0 . Seule la zone de rhéofluidification est sondable (Fig. 1.16 (b)). On ne peut alors décrire que la zone de rhéofluidification par une loi de puissance du type : $\eta = A \dot{\gamma}^{n-1}$ où $n < 1$ est l'exposant de rhéofluidification. Cette loi ne décrit que la zone de rhéofluidification.

- **Les fluides à seuil** : ne s'écoulent que pour une contrainte supérieure à une contrainte seuil σ_c . Pour $\sigma < \sigma_c$, aucune déformation ne se produit, le fluide ne coule pas. De nombreux fluides domestiques appartiennent à cette famille de fluide. La mayonnaise par exemple est un fluide à seuil. Son propre poids ne suffit pas à l'extraire de son tube, il faut lui appliquer une contrainte significative pour qu'elle s'écoule. La loi la plus connue pour ajuster un tel comportement est *la loi de Bingham* :

$$\sigma = \sigma_c \quad \text{pour} \quad \dot{\gamma} = 0, \quad (1.41)$$

$$\sigma = \sigma_c + A\dot{\gamma} \quad \text{pour} \quad \dot{\gamma} > 0. \quad (1.42)$$

La loi d'Herschel-Bukley s'applique pour des fluides à seuil rhéofluidifiant comme les émulsions ou les mousses :

$$\sigma = \sigma_c \quad \text{pour} \quad \dot{\gamma} = 0, \quad (1.43)$$

$$\sigma = \sigma_c + A\dot{\gamma}^n \quad \text{pour} \quad \dot{\gamma} > 0. \quad (1.44)$$

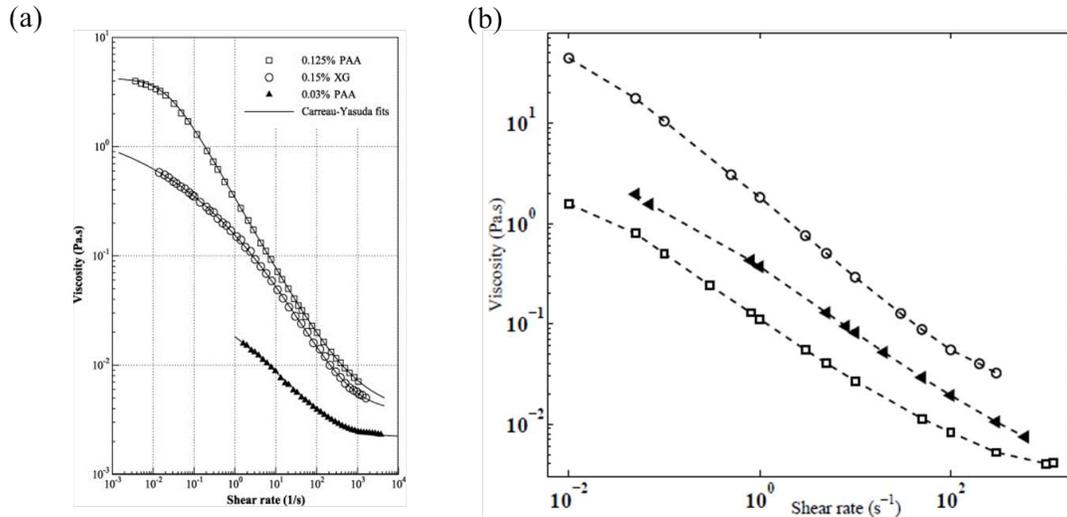


FIGURE 1.16 – (a) Viscosité en fonction du taux de cisaillement de trois solutions de PAA [38]. Les traits pleins correspondent à l’ajustement avec une Loi de Carreau. (b) Courbe d’écoulement en viscosité de trois solutions aqueuses de polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) de masse molaire $M_w=18.10^6$ g/mol obtenue au rhéomètre en géométrie cône-plan.

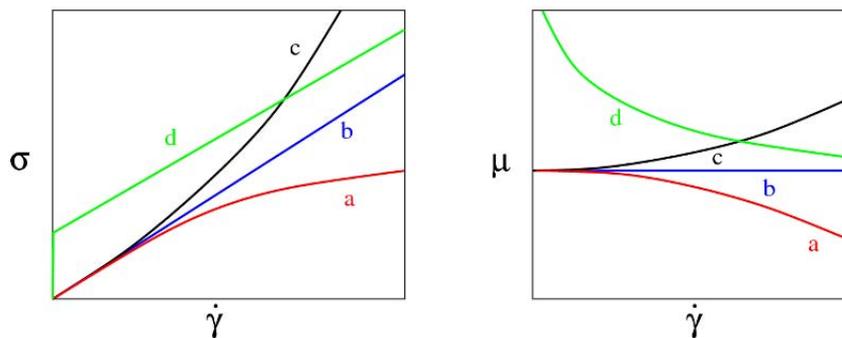


FIGURE 1.17 – (a) Fluide rhéofluidifiant. (b) Fluide newtonien (c) Fluide rhéoépaississant (d) Fluide à seuil (gauche) : Courbe d’écoulement dans le plan contrainte (σ), taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$). (droite) : Courbe d’écoulement dans le plan viscosité (μ), taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) - <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr>.

- **Les fluides rhéoépaississants** voient leur viscosité augmenter avec le taux de cisaillement. Généralement ce comportement n'est observé que sur une gamme de taux de cisaillement limitée.

Le principal inconvénient de ces expériences de rhéologie classiques au rhéomètre est que ce sont des "boîtes noires". Les solutions de fluides complexes sont connues pour glisser aux parois ou encore s'écouler de façon inhomogène. C'est le cas des solutions de micelles géantes, nous le verrons par la suite. Ces singularités d'écoulement sont des sources d'artefact pour le calcul de la contrainte ou du cisaillement au rhéomètre puisqu'on ne mesure que le couple et la vitesse macroscopique. La mesure de la rhéologie locale par la mesure des profils de vitesse autorise une mesure valable de la rhéologie du matériau.

1.2.3 Vélométrie à bas nombre de Reynolds et rhéologie locale

La mesure des profils de vitesse permet de remonter à des informations relatives à la rhéologie locale du fluide (Fig.1.18 (b-c)). L'expérience classique consiste à étudier l'écoulement dans un canal microfluidique à fort rapport d'aspect $h \gg w$. Dans une telle géométrie, on peut supposer le champ de vitesse unidimensionnel. On impose une différence de pression ΔP aux bornes du canal. En régime stationnaire, le tenseur des contraintes est donné par l'équation de Stokes :

$$\text{div} \sigma = \overrightarrow{\text{grad}} P. \quad (1.45)$$

Le champ de contrainte est invariant en x et en y (fig.1.18) et est donné par :

$$\sigma(z) = \frac{\partial P}{\partial x} z = \frac{\Delta P}{L} z. \quad (1.46)$$

Cette contrainte est alors maximale pour les positions aux murs et vaut :

$$\sigma_{wall} = \frac{\Delta P}{L} \frac{e}{2}. \quad (1.47)$$

Ce champ de contrainte varie en x et en z . Par ailleurs, le champ de vitesse étant unidirectionnel, le cisaillement local $\dot{\gamma}$ subit par le fluide est tel que :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial V(z)}{\partial z}. \quad (1.48)$$

La mesure d'un tel profil de vitesse est possible par exemple par des techniques de vélocimétrie par suivi de particules fluorescentes (PIV) (Fig.1.18 (a)). Les rudiments d'une telle technique sont évoqués en détails dans ce manuscrit (chapitre 5).

Au cours de cette thèse nous avons étudié les écoulements de solutions de polymères et de tensioactifs capables de former des micelles géantes. La suite de ce chapitre vise à décrire la rhéologie de telles solutions.

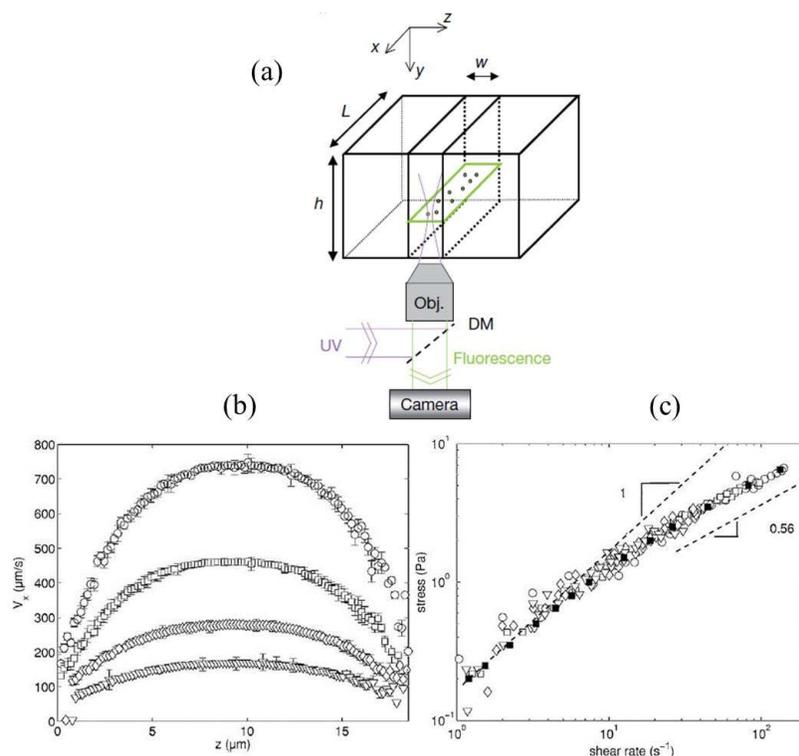


FIGURE 1.18 – Figures extraites de [39]. (b) Profils de vitesses de solutions de PEO ($M_w=5.10^6$ g/mol) obtenus dans un microcanal en PDMS. (c) Courbes d'écoulement ($\dot{\gamma}$, σ) correspondantes.

1.2.4 Les solutions de polymère

Un polymère est une macromolécule issue de la réaction en chaîne d'un monomère. Il est constitué de l'assemblage covalent de N unités monomères de longueur a . L'assemblage peut être linéaire, branché ou en peigne par exemple. Lorsqu'une chaîne de polymères est placée dans un solvant, elle adopte une conformation de pelote de façon à maximiser son entropie. En fonction de l'affinité que le polymère a avec le solvant, les pelotes de polymères vont se gonfler (bon solvant) ou se rétracter (mauvais solvant). La chaîne adopte une conformation favorable entropiquement appelée pelote statistique. La taille de la pelote est caractérisée par son rayon de giration, c'est à dire le rayon de la sphère virtuelle qui contient la pelote.

En solution, les chaînes de polymères sont animées d'un mouvement de reptation. Ce mouvement a été décrit par P.G de Gennes [40] où les chaînes de polymères sont modélisées par des unités élémentaires appelées "blobs". En réponse à une sollicitation, la chaîne de polymère, par des mouvements de va-et-vient, s'extrait d'un tube cylindrique fictif en un temps caractéristique τ_{rep} .

D'une façon générale, la présence de charges induit un gonflement des pelotes dû aux répulsions électrostatiques entre monomères chargés. Il s'agit donc de distinguer le com-

portement des polymères neutres de celui des polyélectrolytes.

1.2.4.1 Rhéologie des polymères neutres

Pour les polymères neutres, on distingue deux régimes en fonction de la concentration. A basse concentration les pelotes constituent des objets isolés, c'est *le régime dilué*. A plus fortes concentrations, les pelotes s'enchevêtrent, c'est *le régime semi-dilué*.

Il existe donc une concentration critique à partir de laquelle les pelotes commencent à s'enchevêtrer, c'est la concentration critique de recouvrement C^* . Ainsi, quand $C > C^*$, le système est en régime semi-dilué. Relativement à la définition de C^* on peut écrire :

$$R_g = M_w / (4/3\pi C^* N_a)^{1/3}, \quad (1.49)$$

où N_a est la constante d'Avogadro et M_w la masse molaire d'une chaîne polymère. en bon solvant, $R_g \propto a N^{3/5}$. La combinaison de ces deux équations conduit à :

$$C^* \propto \frac{M_w^{-4/5} M_o^{9/5}}{N_a a^3}, \quad (1.50)$$

où M_o la masse molaire d'une unité monomère, en régime semi-dilué, la longueur caractéristique du système est la distance moyenne entre enchevêtrements ξ . Les théories de P.G de Gennes ?? ont permis d'établir la relation suivante :

$$C^* = R_g \left(\frac{C^*}{C} \right)^{3/4}. \quad (1.51)$$

Cette théorie prévoit que la chaîne de polymères peut-être vue comme l'enchaînement de *blobs* de taille ξ .

La viscosité spécifique η de ces solutions en régime dilué est telle que $\eta \propto C_p$ alors que dans le régime semi-dilué $\eta \propto C_p^{15/4}$.

1.2.4.2 Rhéologie des polymères chargés

Dans les solutions de polyélectrolytes, on définit la concentration critique de recouvrement C^* et la concentration critique d'enchevêtrement C_e . Cette dernière délimite le régime semi-dilué non-enchevêtré du régime semi-dilué enchevêtré. En présence de charges les pelotes occupent un large espace. Par conséquent, C^* est très faible. Pour $C > C^*$, les pelotes se recouvrent mais la concentration à l'intérieur des pelotes est trop faible pour que les chaînes s'enchevêtrent. Pour des solutions de polyélectrolytes, la frontière entre régime dilué et régime semi-dilué enchevêtré peut s'étendre sur plusieurs ordres de grandeurs de concentration [41].

La concentration critique de recouvrement est atteinte quand la distance entre les chaînes de polyélectrolytes devient de l'ordre de leur taille 1.49.

La concentration d'enchevêtrement est définie comme étant la concentration à partir de laquelle on trouve n autres chaînes dans le cylindre de diamètre ξ qui contraint le mouvement de la chaîne. Cette concentration C_e s'exprime alors comme :

$$C^e \approx n^4 C^* \quad (1.52)$$

Théoriquement [41], la variation de la viscosité en régime semi-dilué non-enchevêtré est telle que : $\eta \propto C_p^{1/2}$. En régime semi-dilué enchevêtré, cette théorie prévoit $\eta \propto C_p^{3/2}$.

Cette tendance change dès lors que la force ionique de la solution est changée. L'ajout d'espèces chargées libres en solution conduit à l'écrantage des interactions entre les charges présentes sur la chaîne de polymères. Les lois d'échelle sont alors modifiées. En régime semi-dilué non-enchevêtré la viscosité est telle que $\eta \propto C_p^{5/4}$ alors qu'en régime semi-dilué enchevêtré la loi d'échelle portant sur la viscosité est telle que : $\eta \propto C_p^{9/4}$.

1.2.5 Les solutions de micelles géantes

Les surfactants sont des molécules amphiphiles dont la structure possède deux parties ayant des affinités très différentes : une tête polaire hydrophile et une queue hydrophobe. On appelle souvent ces molécules tensioactifs car elles ont la propriété d'abaisser de façon significative la tension de surface. A faible concentration, les molécules de tensioactifs sont dispersées dans le volume. Cette situation est vraie jusqu'à une concentration critique à partir de laquelle les molécules de tensioactif s'agencent alors en agrégats que l'on appelle micelles.

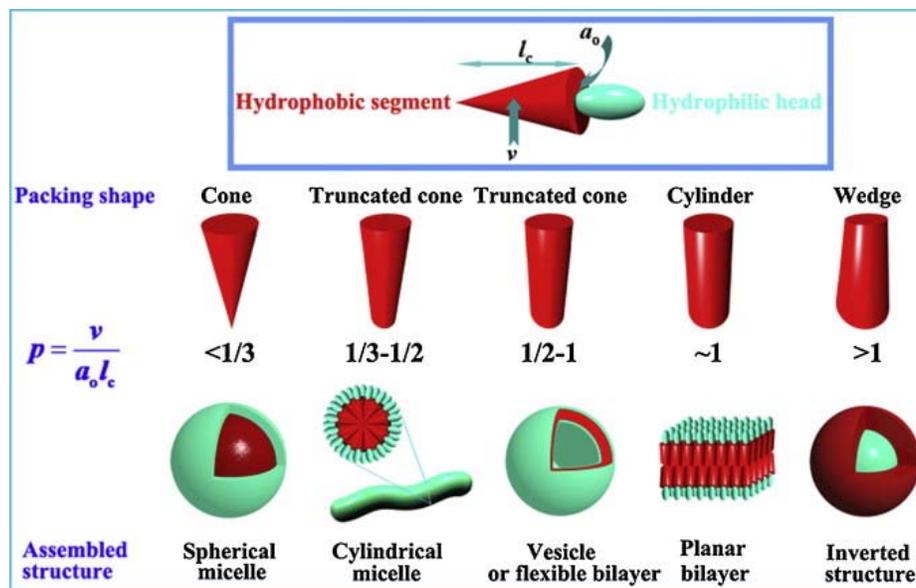


FIGURE 1.19 – Agencement des micelles en fonction de la courbure spontanée de la molécule de tensioactif [42].

Cette concentration est appelée concentration micellaire critique (CMC). En fonction de la courbure spontanée des surfactants la forme des micelles peut être de nature très différente. Si la courbure spontanée des micelles est très grande alors les micelles sont

sphériques. Au contraire, si la courbure spontanée est faible alors les micelles prennent la forme de bicouches flexibles qui peuvent se refermer pour former une vésicule. Il existe un régime intermédiaire pour lequel les micelles de surfactant s'assemblent sous forme de longues micelles cylindriques dont le rayon est environ égal à la taille d'une molécule de surfactant et dont la longueur peut atteindre quelques microns. On qualifie alors ces micelles de **micelles géantes**.

En solution, les têtes polaires sont au contact de l'eau alors que les queues hydrophobes se rassemblent au coeur de la micelle.

Pour des concentrations suffisamment faibles, les micelles sont relativement isolées. C'est le régime dilué. Au-delà d'une concentration C^* , les micelles commencent à s'enchevêtrer. Pour les concentrations encore plus élevées, les solutions de polymères peuvent présenter une phase nématique due aux interactions entre micelles d'origine stérique ou électrostatique.

1.2.5.1 Le modèle de Cates

Il existe des analogies entre les chaînes de polymères et les micelles géantes. Dans la littérature on parle même de "polymères vivants". En effet, la différence majeure qui existe entre ces deux systèmes est que les micelles géantes ont la propriété de pouvoir se casser puis de se recombinaison. Le modèle de Cates [12; 13; 43] fournit une description théorique d'un tel comportement pour des systèmes en régime semi-dilué. Cette théorie s'appuie sur la considération de deux temps caractéristiques : le temps de reptation τ_{rep} et le temps de cassure-recombinaison τ_{vie} .

Par analogie avec les polymères, la relaxation de la contrainte s'effectue par un phénomène de reptation en un temps caractéristique τ_{rep} . Les micelles géantes possèdent aussi une dynamique de cassure-recombinaison qui participe aussi à la relaxation de la contrainte en réponse à une déformation. Cette dynamique est caractérisée par un temps τ_{vie} qui est inversement proportionnel à la longueur moyenne des micelles.

Le temps de cassure-recombinaison doit être pris en compte dès lors que $\tau_{vie} < \tau_{rep}$. Le temps caractéristique τ_0 est alors défini par :

$$\tau_0 \approx \sqrt{\tau_{vie}\tau_{rep}}. \quad (1.53)$$

L'unicité de ce temps illustre la dynamique globale des micelles au cours du temps. Cette théorie permet également de calculer un module élastique G_0 qui est tel que : $G_0 \approx k_B T / \xi^3$ où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et ξ un paramètre de maille qui correspond à la longueur de persistance des micelles en régime enchevêtré. On peut aussi tirer la viscosité à cisaillement nul η_0 . Elle est telle que $\eta_0 = \tau_0 G_0$.

1.2.5.2 Ecoulement dans le régime non linéaire

Le modèle microscopique de Cates a été appliqué au régime non linéaire de Spenley *et.al* [11]. Il conduit pour $\tau_{vie} < \tau_{rep}$ à une courbe d'écoulement non monotone schématisée sur la figure 1.20.

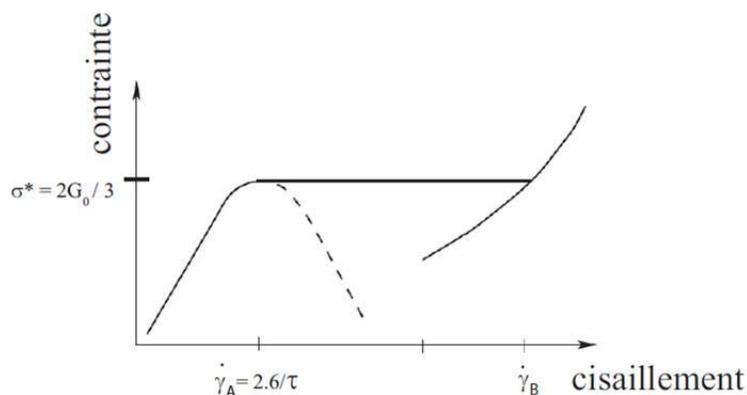


FIGURE 1.20 – Prédications du modèle de Spenley [11]. La ligne en pointillés indique la zone instable de la courbe d'écoulement.

La courbe d'écoulement est caractérisée par la croissance monotone de la contrainte pour $\dot{\gamma} < 1/\tau_r$. Elle présente alors un maximum pour $\sigma^* = 2G_0/3$ pour un cisaillement critique $\dot{\gamma}_A = 2.6/\tau_r$.

Aux plus hauts cisaillements, une autre branche croissante est rencontrée qui tire son existence d'autres mécanismes de relaxations aux temps très courts caractéristiques des polymères [13]. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_A$, la courbe d'écoulement présente une branche croissante instable. Dans cette zone, l'écoulement est supposé se séparer en deux bandes de cisaillements distincts $\dot{\gamma}_A$ et $\dot{\gamma}_B$: c'est le *shear-banding*. La courbe d'écoulement est alors caractérisée par un plateau de contrainte. Dans une expérience de rhéologie à contrainte imposée, on passe discontinuement de $\dot{\gamma}_A$ à $\dot{\gamma}_B$ lorsque $\sigma = \sigma^*$. L'existence du plateau de contrainte a été mis en évidence expérimentalement par Rheage et Hoffman [44] avec une solution de CpCl/NaSal (mélange de chlorure de cétypyridinium et salicilate de sodium) dans l'eau.

D'un point de vue théorique, la description la plus largement employée a été proposée par Johnson et Segalman [45] puis reprise par Olmsted *et al.* [46]. Il s'agit de considérer que la contrainte totale subie par le fluide est une somme de deux contributions : une contrainte subie par les micelles et une contribution newtonienne du solvant. Olmsted introduit dans l'équation constitutive des termes non locaux qui permet une description correcte en bandes de cisaillement. Ces termes non locaux permettent de sélectionner une valeur unique de la contrainte plateau.

1.2.5.3 Le scénario de shear-banding

Aux bas taux de cisaillement ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_A$), le système de micelles est alors enchevêtré et l'écoulement local est homogène. A partir de $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_A$, l'écoulement se sépare en deux bandes de cisaillements $\dot{\gamma}_A$ et $\dot{\gamma}_B$ correspondant aux extrémités du plateau de contrainte. Si δ est l'épaisseur de la bande cisillée à $\dot{\gamma}_B$, la continuité des vitesses à l'interface impose que :

$$\dot{\gamma} = \left(1 - \frac{\delta}{e}\right)\dot{\gamma}_A + \frac{\delta}{e}\dot{\gamma}_B. \quad (1.54)$$

C'est la loi du levier qui décrit la croissance de la bande fortement cisailée du système de micelles géantes. A $\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_B$, la bande cisailée a rempli tout l'entrefer. De nombreuses expériences sont compatibles avec la description phénoménologique du shear-banding [47]. En particulier, la coexistence entre deux bandes apparaît systématiquement à une unique contrainte σ^* .

1.2.5.4 Faits expérimentaux

La coexistence de deux phases a d'abord été mise en évidence par des études structurales qui ont révélé la nucléation d'une bande de micelles géantes alignées dans la direction de l'écoulement à l'entrée du plateau de contraintes [48; 49].

Les mesures des profils de vitesses de tels systèmes ont également confirmé le scénario de shear-banding. Les premiers profils de vitesse ont été obtenus par l'équipe de Callaghan *et al.* [50]. Les expériences de vélocimétrie locale ont permis de mettre en évidence des profils de vitesses hétérogènes par des techniques de PIV [51] ou de vélocimétrie ultrasonore (USV) par exemple [14] (Fig.1.21).

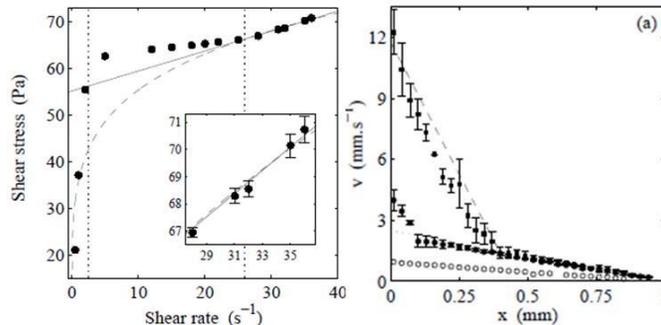


FIGURE 1.21 – Résultats pour le système Cpcl-NaSal à 6%(wt) dans [NaCl]=0.5mol/L. [51]. (gauche) Courbe d'écoulement ($\dot{\gamma}, \sigma$). (droite) Profils de vitesse obtenus par USV témoignant de l'hétérogénéité de l'écoulement sur l'entrefer.

Le groupe de Sandra Lerouge a développé une technique qui permet d'imager l'écoulement dans une cellule de Couette [15] en éclairant l'entrefer de la géométrie avec une nappe laser. Ils ont ainsi mis en évidence la coexistence des phases. Cela est possible car une seule des deux phases est biréfringente 1.22.

1.2.6 Le glissement

Tous les calculs effectués par le rhéomètre supposent que l'écoulement est laminaire et que le glissement à la paroi est nul. Ces critères ne sont pas systématiquement respectés

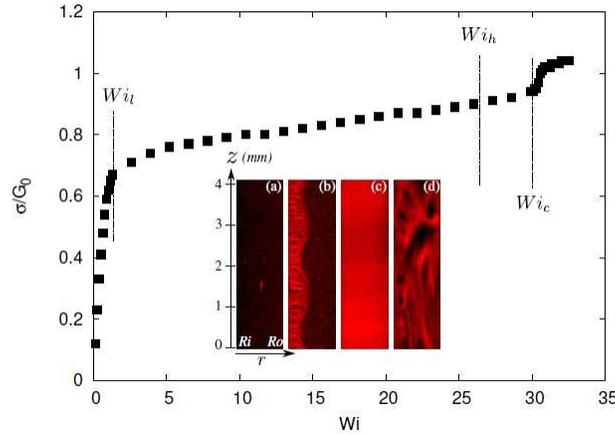


FIGURE 1.22 – Courbe d'écoulement dans le repère $(Wi, \sigma/G_0)$ pour le système $[CTAB]=0.3\text{mol/L}/[NaNO_3]=0.405\text{mol/L}$ en cellule de Couette. [15]. Images de l'entrefer pour des taux de cisaillement croissants de (a) à (d). La phase visqueuse est la plus sombre, la phase induite apparaît en rouge.

et des artefacts de mesures peuvent alors exister.

La condition de non glissement aux parois $v_x(z=z_{wall})$ est empirique et n'a donc pas de fondement physique. La question se pose alors de savoir si ce critère est toujours valide aux petites échelles. De nombreux travaux se sont intéressés au phénomène de glissement d'un liquide simple sur des substrats solides. Le glissement pour ce type de fluide est très faible et les échelles caractéristiques sur lesquelles le glissement prévaut est de quelques nanomètres. Pour les fluides simples, il correspond au mouvement des couches de particules de fluide dans le volume les unes par rapport aux autres [52].

Dans le cadre de l'hydrodynamique aux petites échelles, on impose une nouvelle condition de glissement partiel du fluide aux parois. Le fluide n'est plus statique aux bords de son écoulement mais possède une vitesse donnée par : $v_g = b \left| \frac{\partial v}{\partial z} \right|$ où v_g est la vitesse de glissement, b est la longueur de glissement et $(\partial v / \partial z) = \dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement (fig.4.4 (b)). Pour cerner l'impact du glissement, il convient de comparer la taille du canal h avec la longueur de glissement b . Le rapport b/h donne la proportion du glissement dans le profil de vitesse.

Avec les techniques basées sur le suivi de colloïdes, la vitesse de glissement est donnée par une extrapolation des mesures. L'utilisation d'ondes évanescentes a rendu possible des mesures à quelques nanomètres des murs du canal [53].

1.2.6.1 Glissement dans les solutions de polymères

Dans la littérature, plusieurs études [34] montrent que les longueurs de glissement dans les solutions de polymères peuvent atteindre plusieurs micromètres. Barnes *et al.* [2] ont

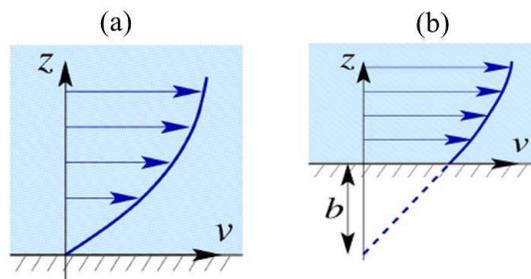


FIGURE 1.23 – (a) Situation de non glissement. (b) Situation de glissement. La longueur de glissement est égale à b .

montré que le phénomène de glissement était d'autant plus marqué que les parois des canaux sont lisses et que la dimension du canal dans lequel se tient l'écoulement est petite. Dans ce sens, Cuenca *et al.* [3] se sont intéressés à l'écoulement de solutions de polyacrylamide et de polystyrène dans des fentes submicroniques. Ils ont montré qu'à ces échelles les phénomènes de glissement sont gigantesques. Il convient alors de comparer la taille caractéristique du canal h avec la longueur de glissement b . Le rapport b/h donne alors la proportion du profil de vitesse qui est piloté par le glissement. Pour une longueur de glissement donnée, le glissement joue un rôle d'autant plus important que le confinement est important (h petit). Une telle tendance est schématisée sur la figure. 1.24.

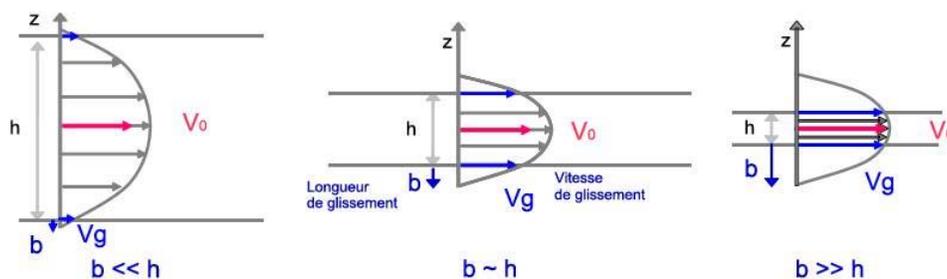


FIGURE 1.24 – Illustration de l'impact grandissant du glissement pour une longueur de glissement donnée b à mesure que la taille du canal diminue h .

Pour des solutions de polymères, la longueur de glissement va dépendre du régime de concentration de la solution.

En régime dilué, la longueur de glissement est associée à un phénomène de déplétion aux surfaces. C'est une fine couche de solvant dont la taille est de l'ordre du rayon de giration R_g . Les objets ne sont pas présents dans cette couche essentiellement pour des raisons entropiques. Sous écoulement, la taille de cette couche peut augmenter par migration des chaînes de polymères vers les zones de moindre cisaillement [2]. Une description à deux couches de l'écoulement est révélatrice : une couche de déplétion d'une part et les pelotes

de polymères dans le volume d'autre part.

En régime semi-dilué, la taille de la couche de déplétion est de l'ordre de la longueur de corrélation ξ . Les chaînes proches de la surface sont désenchevêtrées à cause du fort gradient de cisaillement [54]. Dans le volume, les pelotes de polymères enchevêtrées glissent sur les pelotes adsorbées en surface. Ce mécanisme a aussi été observé dans des solutions de polymères fondus [55; 56].

1.2.7 Instabilité inertielle

Dans un fluide de viscosité η et de densité ρ soumis à un écoulement à vitesse constante V , le transport de la quantité de mouvement peut s'effectuer par convection ou par diffusion. Le rapport entre les termes convectifs et diffusifs de la quantité de mouvement est le nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho LV}{\eta}$ où L est une distance caractéristique de l'écoulement. Ce nombre sans dimension permet de définir le mécanisme du transport de la quantité de mouvement. Les écoulements à faible nombre de Reynolds, dominés par les forces visqueuses, sont en général très stables. A nombre de Reynolds plus élevé, le transport de la quantité de mouvement est essentiellement convectif et des instabilités peuvent se développer dans l'écoulement. En géométrie de Couette par exemple, c'est le cas dès lors que la vitesse de rotation excède une valeur critique Ω_c . Il apparaît alors un écoulement secondaire sous forme de rouleaux [57] (Fig.1.25(a)). C'est l'instabilité de Taylor-Couette qui résulte du gradient radial de force centrifuge. Cette force centrifuge est en compétition avec les forces visqueuses qui tendent à stabiliser l'écoulement. Le rapport de la force centrifuge à la force visqueuse mène à un nombre sans dimension appelé nombre de Taylor Ta qui gouverne l'instabilité :

$$Ta = \frac{\Omega^2 Re^3}{\nu^2} = \frac{\dot{\gamma}^2 e^5 R \rho^2}{R_1^2 \rho^2}, \quad (1.55)$$

où e est la taille de l'entrefer, $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$ est le rayon moyen des cylindres du Couette, Ω est la vitesse de rotation du cylindre intérieur, ρ et ν la densité et la viscosité cinématique du fluide considéré. Il existe donc un nombre de Taylor critique Ta_c au dessus duquel l'écoulement est instable. Quand $Ta > Ta_c$, des rouleaux apparaissent et pour des nombres de Taylor encore supérieurs l'écoulement entre dans un régime turbulent. La dynamique spatio-temporelle est alors complexe.

1.2.8 Instabilité élastique

Dès lors que l'on s'intéresse aux écoulements de fluides viscoélastiques, les solutions de polymères notamment, les nombres de Reynolds sont souvent petits car ces solutions sont visqueuses. Précédemment, nous avons vu que sous écoulement, les solutions de fluides complexes pouvaient développer des contraintes normales (section 1.2.2.3). Elles sont la conséquence de l'étirement des objets en solution sous écoulement.

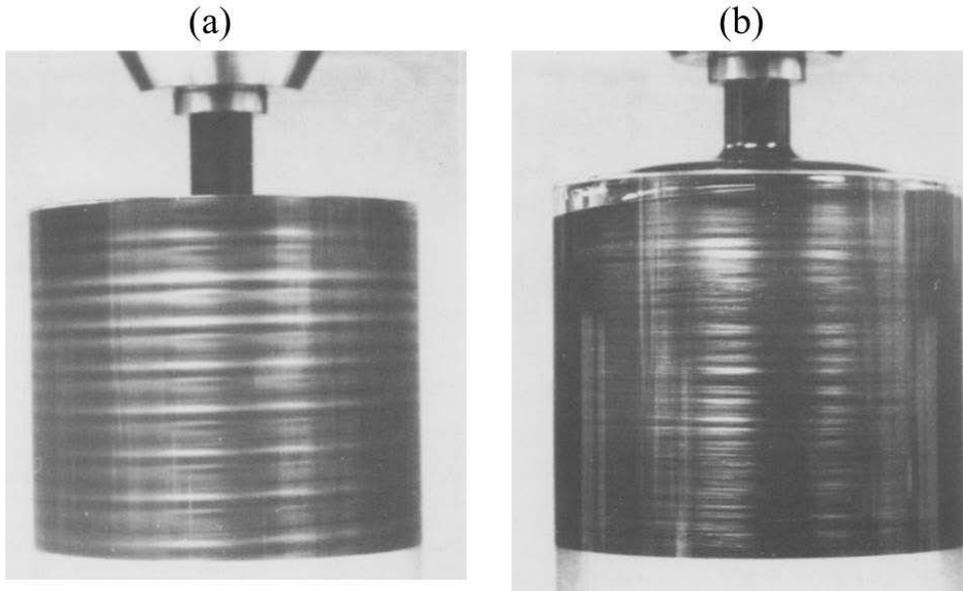


FIGURE 1.25 – Photos d'une cellule de Couette [58]. (a) Solution d'eau glycérol où $Wi=0$ et $Ta=3.8.10^3$. (b) Solution de polyisobutène où $Wi=20$ et $Ta=9.6.10^{-8}$.

Le développement de ces contraintes normales est lié à la courbure des lignes de courant dans les cellules d'écoulement rotatives. Il conduit à l'apparition d'instabilités similaires aux rouleaux de Taylor mais pour des nombres de Taylor très inférieurs au seuil d'instabilité (Fig.1.25(b)).

Ici, la force déstabilisante n'est pas inertielle mais purement élastique. Les premières études sur cette instabilité sont issues des travaux de S.J. Muller *et al.* [58]. Ils ont montré que le nombre gouvernant cette instabilité est le nombre de Weissenberg qui représente le rapport entre les forces élastiques et les forces visqueuses :

$$Wi = \frac{N_1}{\sigma_{shear}}. \quad (1.56)$$

1.2.8.1 Impact de la courbure

Les premières études [58; 59] ont montré qu'en géométrie de Couette, l'écoulement d'un fluide suivant le modèle d'Olroyd-B, qu'il existe une vitesse de rotation critique Ω_c au delà de laquelle l'écoulement devient instable (Fig.1.26 (b)). Une structure analogue à celle des rouleaux de Taylor rencontrés dans le cadre de la turbulence inertielle se développe alors. Cette vitesse de rotation critique est telle que :

$$\Omega_c = \Lambda \frac{k_z d}{\lambda R_i}, \quad (1.57)$$

où R_i est le rayon interne du cylindre, d est la distance entre les deux cylindres, k_z est la longueur d'onde de la vitesse le long des cylindres et Λ une valeur propre homogène à un temps qui dépend du nombre de Weissenberg Wi , de k_z et de β . Les expériences de Larson *et al.* ont également montré que cette instabilité était sous-critique. C'est à dire qu'une fois l'instabilité déclenchée, celle-ci perdure pour une vitesse de rotation $\Omega < \Omega_c$ (Fig.1.26 (c)).

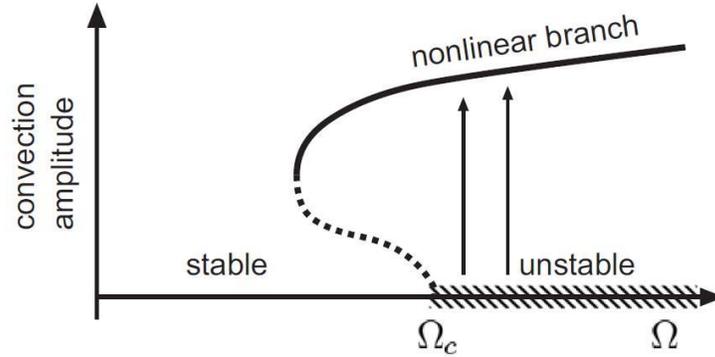


FIGURE 1.26 – Une fois déclenchée l'instabilité perdure pour des vitesses de rotation telles que : $\Omega < \Omega_c$ [5].

De nombreux travaux sont venus par la suite confirmer le caractère sous-critique de cette instabilité [60; 61; 59].

L'équation 1.57 révèle que la vitesse de rotation critique est proportionnelle à la courbure de la géométrie d/R_i . On s'attend alors à ce que l'effet se produise à des nombres de Weissenberg d'autant plus grands que la courbure de la géométrie est grande. Pakdel et McKinley [61; 62] ont généralisé cette compétition entre les forces élastiques et les forces visqueuses dans un critère [61] :

$$\frac{l}{R} \frac{|N_1|}{|\sigma_{shear}|} > M^2, \quad (1.58)$$

où l est une longueur caractéristique de l'écoulement, R est le rayon de courbure, N_1 la première différence des contraintes normales et σ_{shear} la contrainte de cisaillement et M une constante qui dépend de la géométrie.

Les travaux de Lindner *et al.* [63; 64] ont apporté une validation expérimentale et numérique du critère de Pakdel Mc-Kinley. Ils ont étudié l'écoulement d'un fluide de Boger (une solution de polyoxyde d'éthylène (POE) dans de l'eau glycérol) dans un canal en serpent. Ils ont démontré expérimentalement que l'écoulement d'une telle solution devenait instable à partir d'un nombre de Weissenberg critique Wi_c qui dépend de l'asymétrie (la courbure) des serpentins R/W . Des prédictions numériques basées sur un modèle UCM (Upper Convected Model) ont rendu compte de cette même tendance. Ces résultats sont en accord avec les prédictions du critère de Pakdel-McKinley.

1.2.8.2 Cas de la géométrie rectiligne

Dans le cas d'un écoulement rectiligne (écoulement de Poiseuille ou Couette-plan) la courbure est nulle. Cette situation peut donc être vue comme un cas limite de la situation de l'écoulement en géométrie courbe (i.e $d/R_i \rightarrow 0$). Ainsi, l'écoulement est également non linéairement instable. La courbure tendant vers zéro, le seuil (en vitesse de rotation par exemple) tend lui vers l'infini (voir 1.27). Alors, une perturbation d'amplitude infinitésimale ne suffira pas à perturber les lignes de courant, la géométrie ne permettant pas d'auto-entretenir cette perturbation.

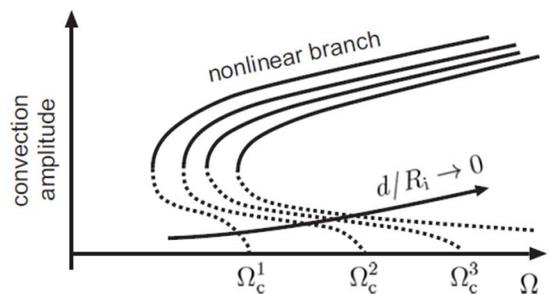


FIGURE 1.27 – Représentation des domaines de stabilité du système en fonction de la vitesse de rotation Ω [7]. La vitesse critique Ω_c à partir de laquelle le système est instable croît en fonction de la courbure d/R_i . Le cas de la géométrie rectiligne correspond au cas limite où le rapport d/R_i tend vers 0.

Dès lors que les nombres de Weissenberg sont suffisamment grands, il s'agit donc d'imposer au système une perturbation d'amplitude finie pour le rendre instable. L'amplitude de la perturbation nécessaire à déclencher l'instabilité décroît donc à mesure que le nombre de Weissenberg augmente comme l'illustre la figure 1.28.

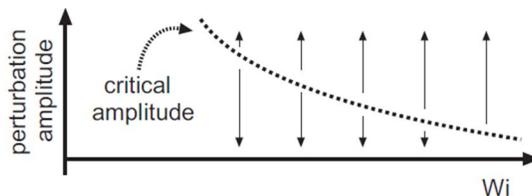


FIGURE 1.28 – Evolution de l'amplitude de la perturbation nécessaire pour déstabiliser le système en fonction du nombre de Weissenberg. [7].

Un tel scénario peut avoir des conséquences dans le domaine de l'extrusion de matière ou la fabrication de fibres polymères par exemple. Plusieurs études dans la littérature en font état [65; 66]. La figure 1.29 (gauche) présente une série de photographies prises en tête d'extrudeuse à des débits d'injection croissants. Il apparaît qu'il existe un débit (et donc un taux de cisaillement) à partir duquel la fibre n'est plus cylindrique mais présente une rugosité. Cela provient de la relaxation des contraintes normales en sortie d'extrudeuse.

C'est une preuve tangible de l'existence d'une instabilité. La figure 1.29 (droite) montre que cette rugosité décrit un hystérésis en fonction du taux de cisaillement. C'est une preuve que même dans cette géométrie l'instabilité est sous-critique.

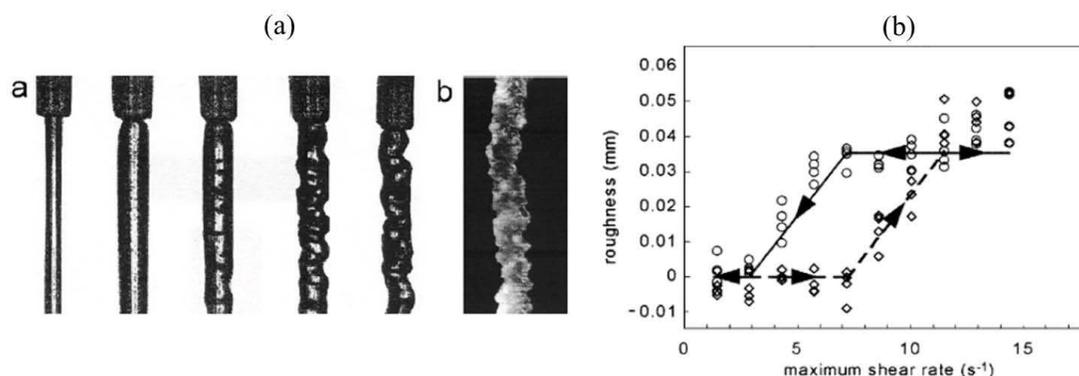


FIGURE 1.29 – (a) Image d'une fibre de polymères prise en tête d'extrudeuse [66]. Le débit imposé à la fibre augmente de la gauche vers la droite. (b) Evolution de la rugosité de la fibre en fonction du taux de cisaillement [66]. Il apparaît un hystérésis qui prouve que l'instabilité est sous-critique.

1.2.9 Caractéristiques d'un écoulement élastiquement instable

L'introduction du terme de turbulence élastique a été introduit [67] pour marquer les similarités qui existent entre un écoulement élastiquement instable et un écoulement inertiuellement instable. Dans la suite de cette partie, nous nous attardons sur les signatures présentées par un écoulement élastiquement turbulent. Parmi celles-ci, on peut citer les fluctuations de vitesse qui accroissent les propriétés de mélange. On peut également citer la large gamme de fréquences temporelles et spatiales impliquées.

1.2.9.1 Fluctuations de vitesse

Plusieurs études font état des fluctuations de vitesses d'écoulements élastiquement turbulents.

Ainsi, Pan *et al.* [68] se sont intéressés à l'écoulement d'un fluide de Boger dans un canal droit en utilisant une méthode de vélocimétrie par suivi de particules. Ils ont montré qu'au-delà d'un nombre de Weissenberg critique Wi_c , le signal de vitesse fluctue dans le temps. Pour $Wi < Wi_c$, l'amplitude du signal est proche de celui mesuré pour une solution newtonienne référence d'eau-glycérol. Ces fluctuations sont alors attribuées à du bruit de mesure (Fig.1.30 (a)).

Bonn *et al.* ont aussi mesuré les vitesses d'un écoulement se tenant dans un canal droit cylindrique par LDV (Laser Doppler Velocimeter) [69]. Ils ont montré que le signal de vitesse d'une solution de polyacrylamide de haute masse molaire était distribué sur

une gamme plus large que celui d'une solution d'eau-glycerol (Fig.1.30 (b)). Cela témoigne également des fluctuations qui existent au sein de l'écoulement de la solution de polymère.

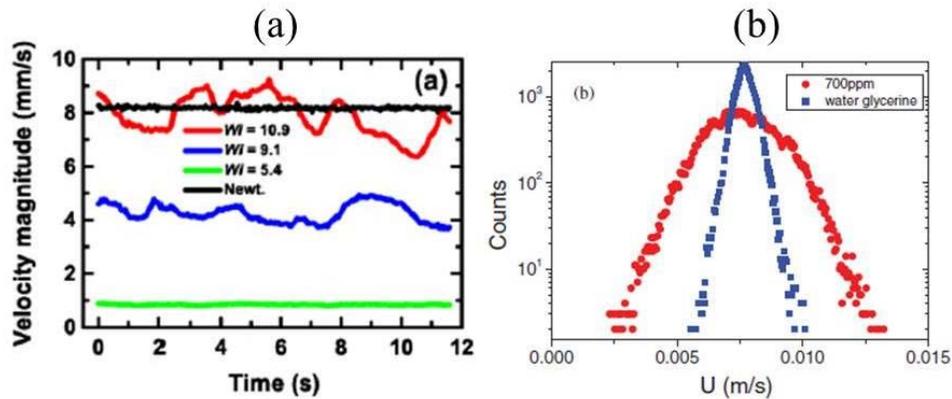


FIGURE 1.30 – (a) Fluctuations de vitesses d'une solution de polymère [68] en fonction du temps pour des nombres de Weissenberg Wi croissants. (b) Densité de probabilité des vitesses de l'écoulement dans un tube d'une solution de polyacrylamide (rouge) et d'une solution d'eau glycerol (bleu).

Ces fluctuations de vitesses ont pour conséquence de favoriser les propriétés de mélange. Une méthode ingénieuse permettant de rendre l'écoulement turbulent à des nombres de Reynolds assez bas a été proposée récemment [70]. Il s'agit de fortement texturer la surface avec des plots ("herring-bone") ce qui entraîne un mouvement de fluide transverse à l'écoulement et initie la turbulence.

Très récemment, R.J. Poole *et al.* ont montré que la turbulence à bas Reynolds était susceptible d'être utilisée pour former des émulsions [71]. L'expérience a consisté à mélanger une goutte d'huile déposée sur un fluide aqueux par cisaillement au cône-plan. Ils ont montré que sous cisaillement cette goutte d'huile ne se mélange pas lorsque la phase aqueuse est de l'eau (ou un fluide newtonien visqueux) (Fig.1.31 (a)). Lorsque la phase aqueuse est un fluide élastique, dès lors que le Wi est suffisamment grand, l'instabilité qui existe au sein de l'écoulement permet de créer une émulsion d'huile dans l'eau pour laquelle les gouttes ont une taille moyenne d'une centaine de microns (Fig.1.31 (b)).

1.2.9.2 Dynamique spatio-temporelle des écoulements turbulents

À l'ordre zéro, on peut qualifier un écoulement de *turbulent* dès que le champ de vitesse présente un caractère chaotique (absence de toute périodicité) dans l'espace et dans le temps. L'aspect chaotique impose de traiter les écoulements turbulents par des méthodes statistiques.

Ainsi, on peut caractériser l'écoulement en calculant les fonctions densité spectrales de puissance (PSD) de signaux temporels de vitesse, du taux de cisaillement ou de la

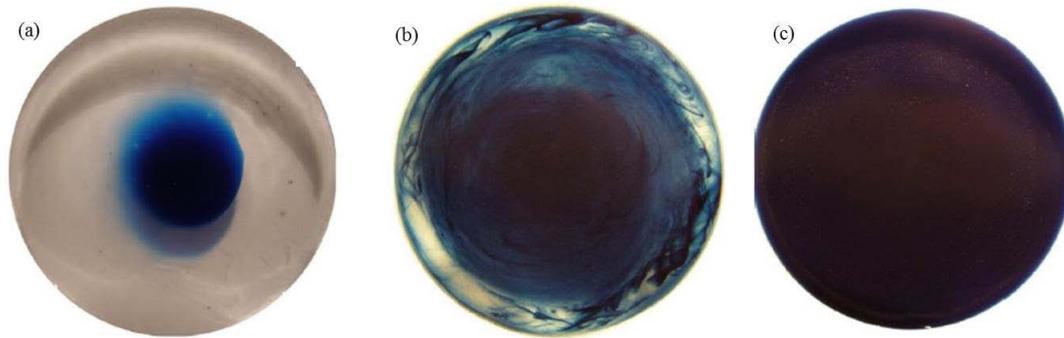


FIGURE 1.31 – Photographie du Pelletier vu de haut après cisaillement d’une goutte d’huile (bleue) posée sur 2 mL de phase aqueuse (transparente) après un temps de cisaillement t . (a) $t=90$ s, $Re=4$ (b) $t=90$ s, $Re=4.6$, $Wi=5.2$ (c) $t=120$ s, $Re=4.6$, $Wi=5.2$.

contrainte. La densité spectrale de puissance correspond au module au carré de la transformée de Fourier et décrit comment le signal est distribué avec la fréquence f .

Des études ont montré que, pour des écoulements élastiquement turbulents, la PSD décroît avec la fréquence selon une loi de puissance du type $f^{-\alpha}$ avec $\alpha > 3$ [15; 72]. Des arguments théoriques de Fouxon et Lebedev [73] prévoient également qu’une telle fonction décroît en fonction de la fréquence avec des un exposant $\alpha > 3$.

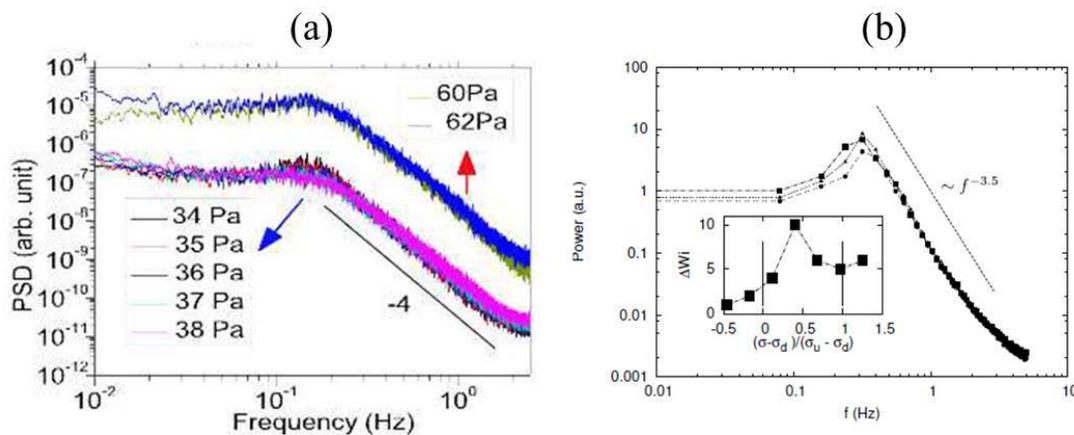


FIGURE 1.32 – PSD issu du signal temporel de taux de cisaillement mesuré à contrainte imposée dans une cellule de Couette. (a) Graphique extrait de [72]. L’étude est faite avec une solution de micelles géantes de CTAT. (b) Graphique extrait de [15]. L’étude est faite sur du CTAB+NaNO₃.

1.3 Drainage avec les fluides viscoélastiques

Dans le cadre de la récupération assistée des hydrocarbures, les solutions de polymères sont utilisées pour augmenter le nombre capillaire et diminuer la différence de viscosité entre les deux phases. Cette augmentation de viscosité a pour conséquence de limiter les phénomènes de digitation et donc compacter le front d'invasion. La saturation résiduelle en huile est alors plus faible.

Nous l'avons souligné précédemment, ces matériaux présentent des comportements rhéofluidifiants même aux concentrations auxquelles on les emploie (0.2 à 6 g/L). Dans les zones d'injection où le taux de cisaillement est fort, la viscosité de ces solutions est plus faible. C'est nécessaire car la pression imposée dans le milieu est limitée par la puissance des pompes d'injection. En revanche, l'invasion dans la roche poreuse s'effectue à des vitesses extrêmement basses (quelques centimètres par jour). Cela sous-entend que la solution est visqueuse ce qui favorise une invasion homogène du milieu.

Les polymères les plus utilisés par l'industrie pétrolière sont les polyacrylamides partiellement hydrolysés (HPAM). On peut également recourir à des gommes de xanthane et des polymères associatifs. Parmi ceux-là, nous étudierons exclusivement l'écoulement des solutions aqueuses de HPAM de hautes masses molaires. L'intérêt d'utiliser des hautes masses molaires M_w vient du fait que la viscosité augmente avec M_w .

Des études [74] ont montré que pour des réservoirs de faible perméabilité, la récupération de l'huile n'augmente pas linéairement avec la masse molaire. Il existe effectivement une masse molaire critique au-delà de laquelle le taux de récupération de l'huile décroît en fonction de la masse molaire. Il semble que lorsque les chaînes excèdent une certaine taille, les forts cisaillements dégradent les chaînes de polymères. Par conséquent la viscosité moyenne de la solution décroît.

Les expériences en carotte et sur champs par des solutions de polymères (polymer flooding) ont montré que ces matériaux étaient susceptibles d'augmenter sensiblement les taux de récupération d'huile comparativement à l'invasion par l'eau. Les expériences menées à grande échelle ont permis de montrer que les solutions de HPAM induisaient une récupération additionnelle d'huile. Wang *et al.* ont montré que dans une carotte de roche, les solutions de HPAM augmentaient la récupération [8; 75].

Par ailleurs, des études expérimentales ont confirmé que l'augmentation de viscosité favorise la récupération de l'huile. L'injection de HPAM de concentrations croissantes permet d'atteindre des saturations résiduelles en huile de plus en plus faibles.

A des concentrations plus élevées, des effets élastiques qui peuvent être importants apparaissent. L'étirement des objets sous écoulement est à l'origine du développement de contraintes normales anisotropes. Des études ont comparé la récupération avec une solution d'eau/glycérol et une solution viscoélastique de HPAM de même viscosité. Celles-ci ont montré que les taux de récupération de l'huile étaient nettement supérieurs avec la

solution de polymère. Un tel résultat laisse penser que l'élasticité des solutions de HPAM favorise la récupération. Jiang *et al.* [76] ont montré que la récupération augmentait en fonction du nombre de Weissenberg.

Les travaux précurseurs sur les écoulements de fluides viscoélastiques dans des milieux poreux modèles sont réalisés par Kemblowsky *et al.* et Marshall *et al.* [77; 78]. Dans un réseau de cylindres à section variable, ils ont mis en évidence l'existence d'un nombre de Weissenberg critique Wi_c en-dessous duquel l'écoulement est laminaire. Dès que $Wi > Wi_c$, l'écoulement apparaît turbulent, des structures qui dissipent de l'énergie se développent et une augmentation de la pression apparente est mesurée. Des études plus récentes ont mis en évidence l'influence de paramètres tels que la porosité. Les paramètres responsables du déclenchement de l'instabilité dans un tel milieu sont le nombre de Weissenberg (Wi), le nombre de Deborah (De) et un paramètre de courbure.

Les outils microfluidiques sont utilisés pour comprendre les écoulements biphasiques à l'échelle du pore. Broseta *et al.* [79] ont étudié l'influence de l'huile résiduelle sur l'adsorption du polymère. Les expériences se tiennent dans des micromodèles 2D en verre. Ils ont montré que la présence d'huile résiduelle réduit l'adsorption du polymère dans une roche mouillable à l'huile alors que c'est le contraire si la roche est hydrophile.

Plus récemment, C.L. Perrin *et al.* [9] se sont intéressés à l'écoulement de solutions de polymères rhéofluidifiantes dans diverses géométries. Il a mis en avant le fait que de tels fluides décrivent une courbe d'écoulement identique en canal droit et dans un rhéomètre en géométrie cône-plan. Dans ces deux géométries, la solution apparaît rhéofluidifiante sur toute la gamme de cisaillement investiguée. Ils étudient également l'écoulement de ces fluides dans des milieux poreux modèles bidimensionnels présentant une hétérogénéité au niveau de la taille des pores. Dans un tel milieu, à partir d'un certain taux de cisaillement, la viscosité apparente mesurée est plus importante que celle mesurée au rhéomètre ou en canal droit. Aussi, les mesures mettent en évidence un comportement rhéoépaississant aux grands taux de cisaillement. Les auteurs n'ont pas caractérisé la stabilité de l'écoulement.

Ces mesures sont des indications que ces solutions s'écoulent de façon turbulente. Dans un canal droit, il semble déjà difficile de statuer quant à l'effet de ces forces élastiques. Aussi, il semble que ces écoulements élastiquement turbulents soient à l'origine de dissipation supplémentaire en milieu poreux.

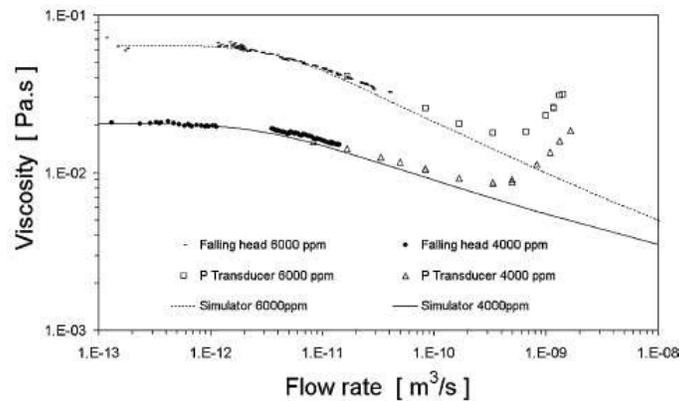


FIGURE 1.33 – Viscosité en fonction du débit imposé d'une solution de HPAM à deux concentrations différentes. Le trait continu est un ajustement avec une loi de Carreau. Les points pleins sont les données expérimentales obtenues avec un capillaire. Les points vides sont les données obtenues en micromodèle [9].

1.4 Objectifs de la thèse et organisation du manuscrit

Dans cette thèse on s'intéresse à l'écoulement de fluides complexes utilisés dans le cadre de la récupération assistée des hydrocarbures. Ces matériaux sont des solutions de polymères de hautes masses molaires ainsi que des solutions de tensioactifs susceptibles de former des micelles géantes.

Les solutions de polyacrylamide (HPAM) qui servent notre étude sont rhéofluidifiantes. Nous présentons une étude de la rhéologie volumique de ces matériaux au chapitre 3. Aussi, on peut s'attendre à ce que ces solutions développent des vitesses de glissement importantes en regard de la vitesse moyenne à l'échelle micrométrique. Au chapitre 4, on se pose ainsi la question de savoir dans quelle mesure la rhéofluidification et le glissement vont impacter sur le drainage de l'huile en micromodèle. Pour réaliser ces expériences, nous utiliserons des micromodèles poreux représentatif des roches pétrolifères. Ces micromodèles sont fabriqués selon un protocole détaillé dans le chapitre 2.

Dans une gamme de concentration plus élevée, les solutions de polymères développent des forces élastiques à l'origine d'écoulements turbulents.

En géométrie courbe, l'instabilité élastique est relativement bien comprise. Néanmoins, nous choisissons d'étudier l'écoulement de solution de micelles géantes très élastiques en géométrie courbe. Nous nous intéressons aux conséquences de la turbulence élastique sur l'écoulement local de ces solutions. Cette étude est présentée au chapitre 5.

Le cas de l'instabilité élastique en géométrie rectiligne fait encore débat dans la littérature. Notre objectif est de comprendre comment coule une solution élastique dans un

microcanal. L'écoulement étant turbulent, le rhéomètre ne permet pas de le prédire. Ainsi au chapitre 6, nous étudierons les conséquences de l'instabilité élastique dans un microcanal rectiligne.

Enfin, nous utiliserons la microfluidique pour réaliser des micromodèles à géométries variables. Au chapitre 7, nous présenterons alors une étude des conséquences de la turbulence élastique dans des géométries plus complexes.

Chapitre 2

Développement d'une technique de fabrication d'outils microfluidiques en résine photosensible SU-8

Résumé

Ce chapitre est consacré à la méthode de microfabrication que nous avons développée pour fabriquer des puces microfluidiques en résine photosensible SU-8 de façon répétable.

Avec cette méthode, on fabrique des microcanaux ayant **un rapport d'aspect hauteur sur largeur contrôlable**. La **faible rugosité** (≤ 200 nm) présentée par les microcanaux est attribuée à la résolution limitée des masques que nous utilisons. L'avantage de la photolithographie SU-8 est que de **forts rapports hauteur sur largeur** sont accessibles. Le dessin des canaux se fait en utilisant les techniques de photolithographie classiques.

Les subtilités concernent l'étape de fermeture de la puce. Une très fine couche de résine est déposée (1 à 2 μm) sur un deuxième wafer par spin-coating. Pour atteindre des épaisseurs si faibles, la résine SU-8 est diluée avec son solvant principal, le cyclopentanone. Le collage se fait **sous presse à chaud**. Pendant cette étape, une rampe en température bien choisie est imposée pour permettre un collage cohésif sans que les canaux soient déformés.

La microfluidique autorise l'étude des écoulements dans des dispositifs de taille micro-métrique allant de 1 à 1000 μm .

Depuis l'apparition des techniques de photolithographie décrites par Duffy *et al.* [80], les références à la microfluidique n'ont cessé de croître. La technique la plus employée pour la fabrication d'outils microfluidiques recourt à l'utilisation du PDMS (polydimethylsiloxane). L'essor de cette méthode de microfabrication a favorisé la multiplication des études en microfluidique.

Ce matériau présente l'avantage de bien reproduire des motifs par moulage, d'être peu coûteux, transparent, et d'avoir des propriétés physico-chimiques compatibles avec de nombreuses applications. Le PDMS étant un matériau ayant une fluorescence intrinsèque très faible, il est possible d'utiliser les méthodes de microscopie connues (PIV, FRAP, microscopie fond noir) ainsi que les méthodes de caractérisation (spectroscopie Raman par exemple [81]). On peut ainsi coupler plusieurs techniques de mesure et de caractérisation pour avoir accès à des informations complémentaires.

Traditionnellement, la technique de fabrication de puces microfluidiques en PDMS utilise une résine photosensible comme matériau sur lequel les motifs sont dessinés. Aujourd'hui, ces matériaux ne sont plus seulement utilisés comme matériaux de transfert, mais aussi comme matériaux structurels pour des micro ou nanotechnologies. Relativement aux élastomères, ces polymères présentent par exemple une tenue mécanique bien supérieure.

La SU-8 est le polymère photosensible le plus utilisé dans la communauté. C'est une résine photosensible négative (une fois réticulée, la résine est susceptible d'être dégradée par voie chimique) vendue en Europe par Microchem. C'est un polymère formaldéhyde (Fig.2.1). La réaction de réticulation de la SU-8 se produit à l'UV ou proche UV entre les groupes époxy et le photoinitiateur [82]. Le photoinitiateur utilisé est un mélange de sel de triarylsulfonium (SbF_6^-).

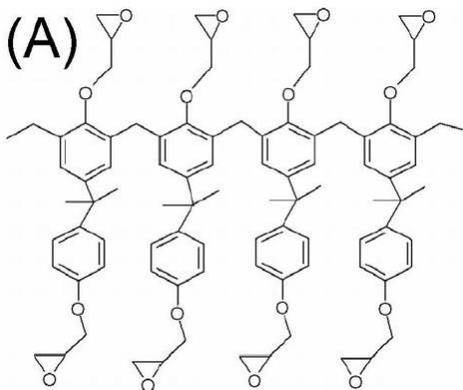


FIGURE 2.1 – Structure du motif de répétition du polymère constituant le SU-8. Glycidyle ether de bisphenol [83].

La résine SU-8 présente l'avantage d'être stable vis-à-vis de la plupart des solvants organiques, les acides et les bases. Elle est optiquement transparente aux proches UV et

au visible.

Cette résine offre la possibilité de faire varier d'autres propriétés. La littérature fait état de traitements de surface possibles permettant de changer l'état de mouillabilité de façon durable. On peut ainsi passer d'une surface hydrophobe à une surface hydrophile en exposant la résine au plasma [84] ou par une silanisation [85]. Aujourd'hui, d'autres techniques de microfabrication utilisées dans la communauté permettent de construire des outils microfluidiques de façon répétable avec des substrats divers. Nous discuterons de leurs avantages et de leurs inconvénients dans le cadre de notre étude.

2.1 Besoins d'une nouvelle technique

Nous l'avons évoqué précédemment, la technique de microfabrication la plus utilisée recourt au PDMS réticulé [80]. Cette méthode présente deux inconvénients majeurs dans le cadre de notre étude :

- Le PDMS est en effet un matériau déformable. Par la suite, dans ce manuscrit, nous présenterons l'étude de l'écoulement de solutions élastiques de polymère concentrées. La différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle atteint 5 bars. Dans ces conditions, les canaux se déforment et on ne travaille plus à section de canal constante.

- Aussi, nous présenterons l'étude du drainage de l'huile au sein de micromodèles poreux. Les temps de séjour de l'huile dans le micromodèle peuvent atteindre des dizaines d'heures. A ces échelles de temps, l'interaction entre l'élastomère et l'huile devient non négligeable. Un phénomène de perméation de l'huile à travers la matrice de PDMS se produit [86].

Une autre technique consiste à graver les canaux microfluidiques directement sur un wafer de verre par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique (HF). Cette technique a été mise en place au laboratoire au cours de la thèse de C.Cottin [4]. La gravure du verre par le HF étant isotrope, les canaux obtenus ont une section trapézoïdale. Une telle géométrie n'est pas souhaitable dans notre cas puisque nous cherchons à obtenir des canaux ayant un rapport d'aspect hauteur sur largeur contrôlable. Dans cette thèse, on réalise en effet des milieux poreux sur lesquels on impose une hétérogénéité de courbure dans le milieu poreux et donc une différence de pression capillaire. La hauteur h des canaux est fixée, c'est donc sur la largeur des canaux que l'on impose une hétérogénéité.

Pour des canaux de hauteur h et de largeur moyenne w , la courbure \mathcal{C} est telle que $\mathcal{C}=2(1/h+1/w)$. La déviation standard ϵ portant sur la courbure est donnée par :

$$\epsilon = \frac{\Delta\mathcal{C}}{\mathcal{C}} = \frac{\Delta w}{w} \left(\frac{1}{\frac{w}{h} + 1} \right). \quad (2.1)$$

Cette dernière relation souligne le besoin de contrôler l'hétérogénéité portant sur la largeur des pores Δw pour pouvoir contrôler l'hétérogénéité de courbure. Par la technique de gravure au HF, l'hétérogénéité que l'on cherche à imposer n'est plus maîtrisée.

Les travaux de thèse de Guillaume Degré ont notamment permis le développement d'une technique de microfabrication utilisant la NOA (Norland Optical Adhesive), une colle photoréticulable [20]. Nos essais ont montré qu'il était délicat de fabriquer des canaux plus hauts que larges par cette technique.

Enfin, la mouillabilité est un paramètre essentiel dans notre étude. Pour réaliser des expériences de drainage, il est important que le matériau constituant les canaux présente une mouillabilité intermédiaire à l'eau et à l'huile. La résine SU-8 présente l'intérêt d'être intrinsèquement mouillable partiellement à l'eau et à l'huile. Les paragraphes qui suivent visent à détailler de façon exhaustive le protocole développé.

2.2 Conception du masque

Les masques sont dessinés soit avec le logiciel Clewin soit avec Matlab. Globalement ces masques comportent deux zones remarquables.

Une première zone contient le dessin de la géométrie que l'on souhaite dessiner. Les canaux sont dessinés en noir puisque la résine SU-8 est négative. La seconde partie du masque concerne la zone extérieure au motif. Idéalement, cette partie doit apparaître en noir sur le masque afin d'être éliminée lors de la révélation (voir Fig.2.2). Nos nombreux essais exploratoires nous ont confirmé le besoin de minimiser la surface de contact entre la résine et le substrat. Cela permet de limiter le stress résiduel parasite lors de l'étape de collage [87].

Il s'agit aussi de ne pas dessiner de motifs à plus d'un centimètre du bord. Sur cette bande près du bord le dépôt n'est pas régulier ("edge bead") et induit des défauts au collage.

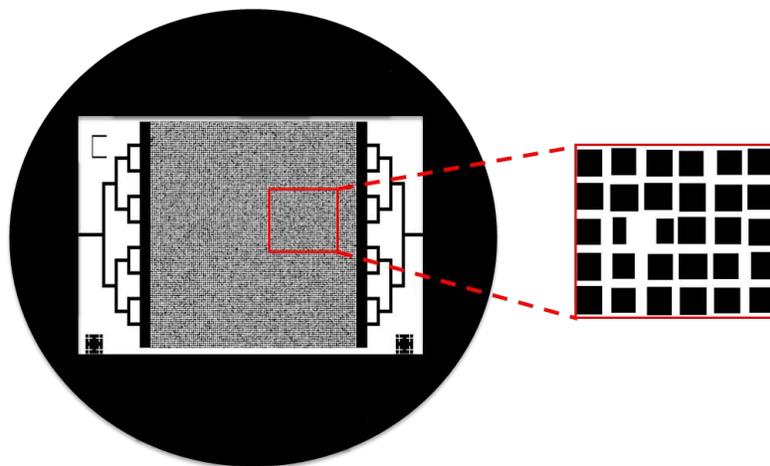


FIGURE 2.2 – Image du masque utilisé pour fabriquer les micromodèles poreux.

La résolution des masques en polyesters que nous utilisons varie entre 1.5 et 2 μm . C'est ce seul paramètre qui induit une éventuelle rugosité sur les bords verticaux des

canaux dessinés par photolithographie (voir Fig.2.7). Les masques en chrome permettent d'obtenir des résolutions plus élevées. Ils sont par contre sensiblement plus chers.

2.3 Protocole de microfabrication

2.3.1 Photolithographie

Les substrats sur lesquels nous déposons la résine sont des wafers de verre de type Borofloat 33 de 500 ou 300 μm d'épaisseur et de diamètre 3 pouces, polis à 15-20 \AA (Siegert/Sensor Prep/BT Electronics). Notons que le dépôt par spin-coating est de meilleure qualité sur de tels substrats circulaires plutôt que sur des plaques de verre classiques rectangulaires.

Le wafer est d'abord rincé à l'acétone puis à l'isopropanol. Il est ensuite soumis à un plasma d'air. Cela permet d'induire des radicaux libres en surface qui promeuvent l'adhésion. Une première couche ($\simeq 5 \mu\text{m}$) de résine photosensible SU-8 3005 est déposée sur le wafer de verre par spin-coating. Elle constitue le fond des canaux. Cette couche de résine est pleinement exposée aux UV puis réticulée. Une fois le dépôt effectué, la résine est cuite une première fois, c'est le soft-bake. Cette étape permet de faire évaporer les solvants contenus dans le mélange commercial. La résine est alors activée aux UV à l'aide d'une aligneuse. La SU-8 étant une résine négative, cette couche est pleinement insolée. Une seconde cuisson est réalisée, c'est le post-exposure bake. Il permet la réticulation de la résine. On crée alors un réseau tridimensionnel, dense et hautement résistant. C'est sur cette surface qu'est réalisée la photolithographie des canaux.

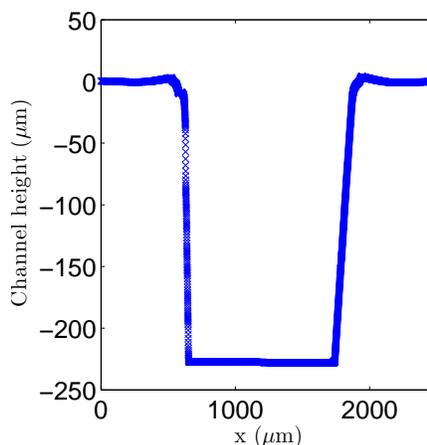


FIGURE 2.3 – Profil d'un microcanal en SU-8 obtenu au profilomètre à pointe c'est-à-dire hauteur du canal en fonction de la distance x .

Les canaux sont dessinés par photolithographie. La photolithographie est une technique de transfert du motif d'un masque sur un film photosensible. Une couche d'environ 50 μm

est déposée par spin-coating. Une aligneuse permet d'aligner le masque avec le wafer et de les mettre en contact. La résine photosensible est insolée à travers le masque pendant 11 secondes. La lampe émet dans le proche UV ($\lambda=436$ nm). Dans notre configuration, la résolution est limitée par la résolution du masque, c'est-à-dire environ $2 \mu\text{m}$. Pendant l'étape d'insolation, les chaînes de polymère sont activées (création de radicaux). Le réseau de polymère est alors densifié (formation d'un réseau 3D) pendant la seconde cuisson, le post-exposure bake.

Les canaux sont révélés pendant l'étape de développement. Cela consiste en la dissolution sélective de la résine non-insolée par immersion dans un solvant pendant un temps qui dépend de l'épaisseur déposée. Dans notre cas, l'immersion dure 8 minutes. Les mesures faites au profilomètre à pointe montrent que les microcanaux obtenus présentent des murs verticaux (fig.2.3).

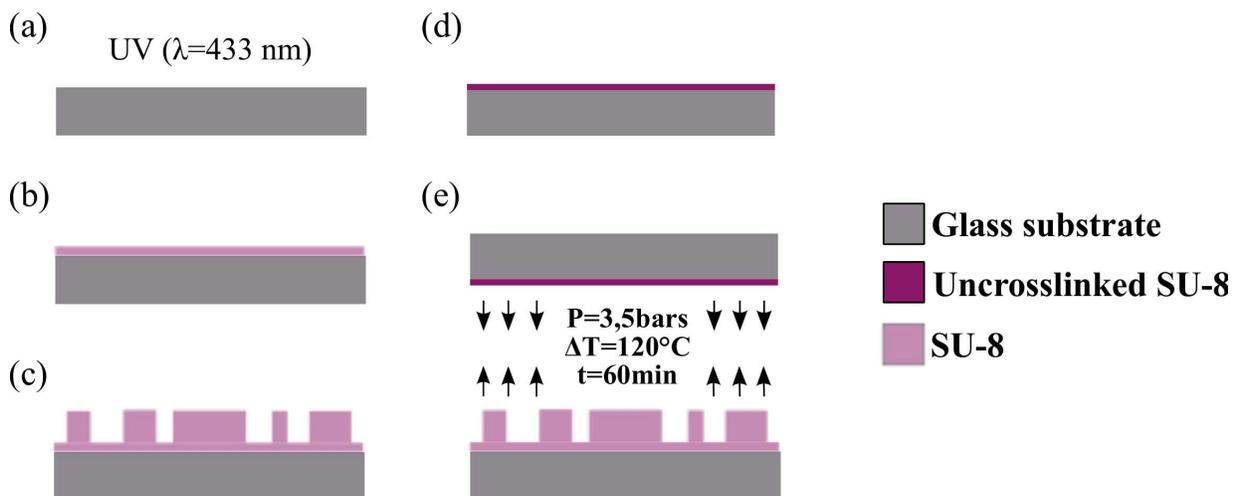


FIGURE 2.4 – (a) La surface de verre est préalablement activée au plasma. (b) Une couche d'environ $5 \mu\text{m}$ de SU-8 réticulée est déposée et constitue le fond des canaux. (c) Les motifs d'une hauteur d'environ $50 \mu\text{m}$ sont dessinés par photolithographie. (d) Sur un second wafer de verre percé au préalable, 1 à $2 \mu\text{m}$ d'un mélange de SU-8 3005 dilué à 50% en masse avec du cyclopentanone est déposé. Le polymère de cette couche n'est pas réticulé.

2.3.2 Préparation du capot

L'objectif étant d'obtenir un outil microfluidique où le mouillage est uniforme, les quatre murs des canaux doivent donc être en SU-8. Nous utilisons comme substrat un second wafer de verre identique à celui utilisé pour supporter les canaux sur lequel nous déposons également de la résine. Les trous sont percés à la sableuse et permettront l'injection des fluides dans la puce. L'idée est de déposer une couche de résine SU-8 non réticulée qui servira de colle au moment de la fermeture de la puce microfluidique. Des études antérieures ont montré l'efficacité de cette démarche [88; 89; 90].

L'essentiel est de déposer une couche de SU-8 aussi fine que possible afin de ne pas combler les canaux au moment du collage. Aussi, nous avons remarqué que la présence des trous induit des défauts de spin-coating dès lors que le dépôt est trop épais. Au laboratoire, nous disposons de la résine SU-3005. Elle permet d'atteindre des épaisseurs minimales de $5\ \mu\text{m}$. Avec une telle épaisseur de dépôt, nous ne sommes jamais parvenus à obtenir un collage satisfaisant. Nous observons systématiquement un comblement des canaux et/ou un défaut de dépôt à proximité des trous. Afin de déposer des épaisseurs plus faibles, nous avons dilué la résine commerciale avec son solvant principal : le cyclopentanone. Une dilution de la résine SU8-3005 à 50% en masse nous permet d'obtenir des épaisseurs de 1 à $2\ \mu\text{m}$.

Pour cette couche, le soft bake est partiellement réalisé. C'est à dire que la couche de résine n'est portée à 95°C que pendant 40 secondes alors que pour une épaisseur de $2\ \mu\text{m}$ le temps de cuisson théorique est de 1 minute. Une partie du solvant ne s'évapore donc pas. Après cette étape, la couche de résine reste légèrement collante, ce qui permet d'optimiser l'interpénétration des deux couches de polymère au moment du collage.

2.3.3 Etape de collage

L'étape de fermeture s'effectue à la presse et en température. Au laboratoire nous ne disposons pas d'une "*wafer-bonding machine*" mais d'une sérigrapheuse (123Applications modèle TMP4) qui n'est à priori pas adaptée pour le collage d'objets fragiles.

Les deux wafer sont alignés manuellement à l'oeil. Une fois en contact, l'ensemble est placé entre deux fines couches de PDMS. Ces revêtements permettent de s'affranchir de la rugosité des entrefers de la presse. Sans ces protections les wafers se fissurent systématiquement.

La rampe en température a été optimisée pour s'affranchir des problèmes de fissuration du matériau qui apparaissent dès lors que la SU-8 est chauffée. En effet, les coefficients d'expansion thermique de la SU-8 (52 ppm/K) [91] et du verre (2.5 ppm/K) [92] sont sensiblement différents. Dès lors, si le refroidissement du matériau se fait de façon trop abrupte, la relaxation des contraintes résiduelles entraîne la fissure du matériau. La rampe en température choisie est détaillée sur la figure 2.5

Le collage s'effectue à une pression de 3.5 bars. Dans la littérature, c'est la pression couramment utilisée [93].

2.3.4 Caractérisation des puces obtenues

2.3.4.1 Microscopie électronique

Les clichés de microscopie électronique présentés plus bas (Fig.2.6 et 2.7) ont été réalisés au CREMEM. Ces images montrent que le motif dessiné sur le masque 2.2 est reproduit sur le wafer de façon très fidèle. La rugosité de l'ordre du micron que l'on peut observer sur les parois verticales des canaux (fig.2.7) est attribuée à la la résolution limitée des masques.

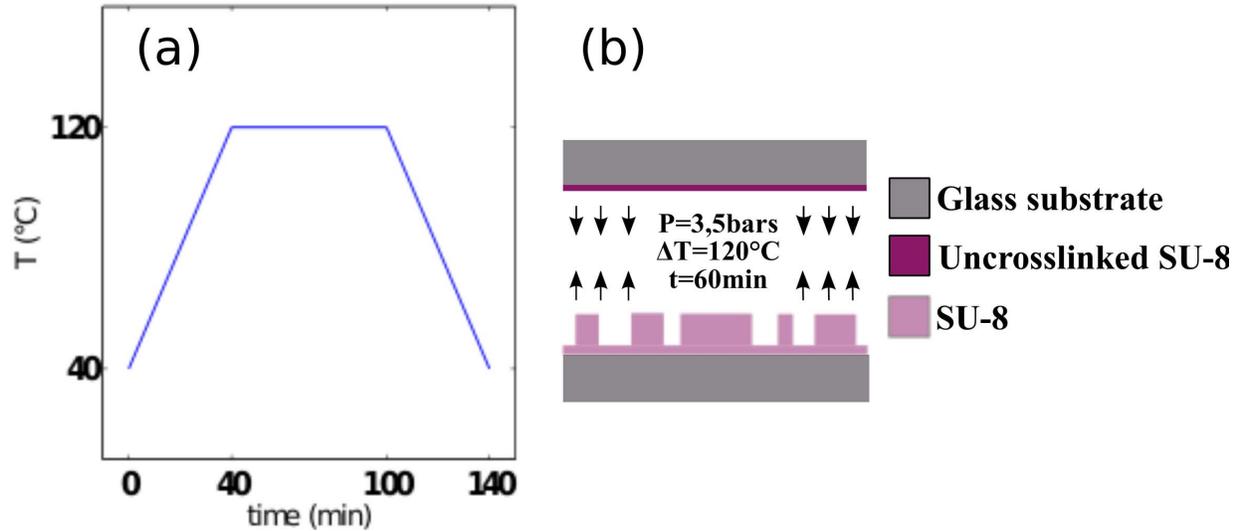


FIGURE 2.5 – (a) Rampe en température subie par le matériau pendant le collage sous presse. Les vitesses de chauffage et refroidissement sont de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le plateau de température à 120°C dure 1 h. (b) Représentation schématique de l'étape de collage.

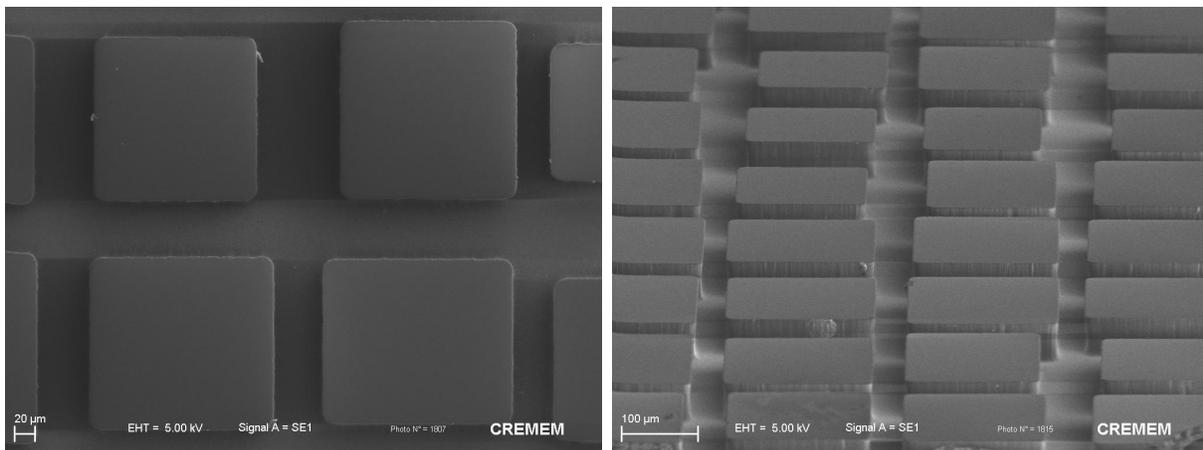


FIGURE 2.6 – (gauche) Image de quelques noeuds du poreux obtenue par microscopie électronique à transmission (TEM) vue de haut. (droite) Image TEM des plots du réseau.

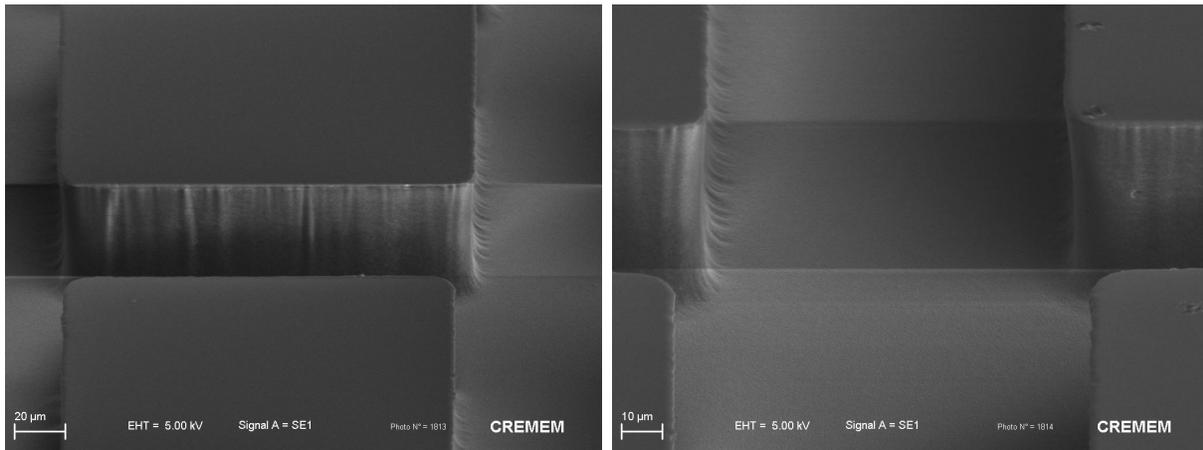


FIGURE 2.7 – (gauche) Image TEM d'un plot du réseau poreux. La rugosité est induite par la résolution limitée des masques (1 pixel/2 microns). (gauche) Image TEM d'un canal du réseau poreux.

2.3.4.2 Profilomètre optique

Nous avons également vérifié que la hauteur des canaux n'avait pas diminué après le collage sous presse. Nous avons effectué des mesures au profilomètre optique à l'IMS (Campus Bordeaux 1) dans le groupe de Cédric Ayela. Cet appareil fonctionne comme un interféromètre. Les canaux du micromodèle que nous avons caractérisés avaient une profondeur de $56 \mu\text{m}$. Une fois la puce fermée, les mesures montrent que la hauteur des canaux est de $54 \mu\text{m}$. L'affaissement des matériaux est donc très faible après collage.

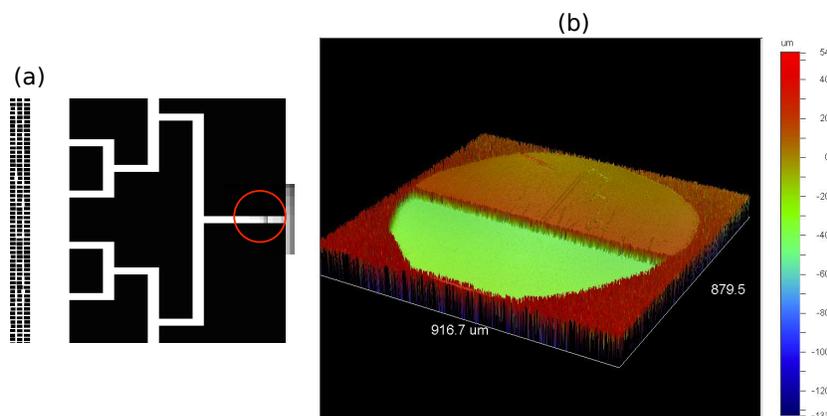


FIGURE 2.8 – (a) Représentation schématique du poreux décrivant l'endroit où a été effectuée la mesure au profilomètre optique. Cette zone est repérée par le cercle rouge. Elle se situe exactement à l'endroit où un trou a été percé dans le wafer pour permettre l'injection. (b) La mesure indique une profondeur des canaux après collage de $54 \mu\text{m}$. Avant fermeture, la mesure au profilomètre indiquait une profondeur de canaux de $56 \mu\text{m}$.

2.3.5 Conclusion

Nous avons présenté la méthode de fabrication que nous avons mis au point permettant de réaliser des outils microfluidiques dont les canaux sont entièrement faits en SU-8. Ce matériau présente l'avantage de ne pas interagir avec l'huile contrairement au PDMS par exemple.

Cet outil présente l'avantage de répondre à nos contraintes expérimentales, c'est-à-dire que les microcanaux sont lisses avec de forts rapports d'aspect. La résine SU-8 présente une mouillabilité partielle à l'eau et à l'huile ce qui nous autorise à faire des expériences de drainage sans traitement de surface préalable. Enfin, après collage, le micromodèle se révèle être résistant à des pressions relativement hautes (quelques bars). Nous utilisons cette propriété dans le chapitre 5 pour sonder les écoulements des fluides viscoélastiques dans une large gamme de débit et donc de taux de cisaillement.

Chapitre 3

Caractérisation de la rhéologie volumique de solutions de polyacrylamide

Résumé

Dans ce chapitre on s'attache à décrire **la rhéologie volumique des solutions de polymères que nous utilisons** au rhéomètre en géométrie cône-plan et Couette. Ce sont des solutions de polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) de hautes masses molaires (8 et 18×10^6 g/mol).

Les mesures en rhéologie linéaire nous permettent de déterminer le régime de concentration dans lequel sont utilisées les solutions. Nous montrons que le polymère de masse 8×10^6 g/mol est utilisé en régime semi-dilué non-enchevêtré alors que le polymère de masse 18×10^6 g/mol est utilisé en régime semi-dilué enchevêtré.

Une étude de la rhéologie non-linéaire nous permet de mettre en avant le **caractère rhéofluidifiant de ces solutions**. Ces solutions sont d'autant plus rhéofluidifiantes qu'elles sont concentrées.

Pour le polymère de masse 18×10^6 g/mol dissout dans l'eau distillée, nous mesurons des contraintes normales importantes au rhéomètre témoignant de l'élasticité de la solution. **Nous montrons qu'en l'absence de charges libres, la concentration est un paramètre qui permet de contrôler l'élasticité.**

Une seconde partie consiste à caractériser la rhéologie de ce polymère en présence de charges libres. Nous montrons **que la viscosité est inversement proportionnelle à la concentration en sel**. Les contraintes normales décroissent également fortement en présence de sel. **En présence de charges libres en solution, la salinité est un paramètre qui permet de moduler l'élasticité de ces solutions.**

3.1 Le solutions de HPAM

Dans cette thèse nous nous intéressons à deux familles de polyacrylamide partiellement hydrolysés (HPAM) (Fig.3.1). Ces polymères sont chargés et sont constitués d'une succession de monomères acrylamides qui forment une chaîne linéaire entre eux. Le terme "hydrolysé" signifie qu'une partie des fonctions amides sont des fonctions carboxyle (COOH) ou carboxylate (COO⁻). Dans l'eau neutre (pH=7), c'est majoritairement la fonction carboxylate qui est présente étant donné le pka du couple (COOH/COO⁻). Le taux d'hydrolyse τ est donné par $\tau = \frac{m}{m+n}$ où m est le nombre de motifs hydrolysés et n le nombre de motifs amidés.

Nous étudions trois solutions de HPAM de masses molaires différentes :

- $M_w = 2 \times 10^5$ g/mol (Acros-Organics) ayant un taux d'hydrolyse de 10% environ.
- $M_w = 8 \times 10^6$ g/mol et 18×10^6 g/mol (SNF) ayant un taux d'hydrolyse de 25 à 30% environ.

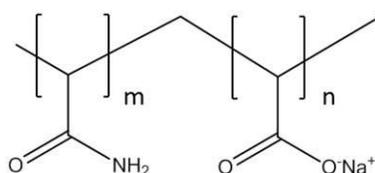


FIGURE 3.1 – Formule chimique d'un polyacrylamide partiellement hydrolysé.

Dans l'eau, ces chaînes de polymères constituent donc des polyélectrolytes potentiellement sensibles à la force ionique du solvant.

3.1.1 Préparation des solutions

Quel que soit le type de polyacrylamide, le polymère est conditionné sous forme de poudre. Une masse de solide donnée est donc dissoute dans l'eau ultra-pure sous intense agitation magnétique.

Nous avons également étudié le comportement de ces polymères en présence de sel (NaOH). Dans ce cas, le sel est d'abord dissout dans l'eau puis le HPAM solide est ajouté dans la saumure.

Notons que les HPAM de haute masse molaire se dispersent très lentement dans le solvant. Pour augmenter la cinétique de dissolution du HPAM, nous avons chauffé la solution à 80°C pendant 3 heures. Nous n'avons pas relevé d'influence de la température de dissolution sur la viscosité (Fig.3.2).

Nous notons par contre une perte de viscosité de ces solutions dans le temps. Cela est attribué à une oxydation des chaînes de polymères. Un phénomène de contamination bactérienne est également évoqué. Sachant cela, chaque solution utilisée est conservée au maximum 3 semaines.

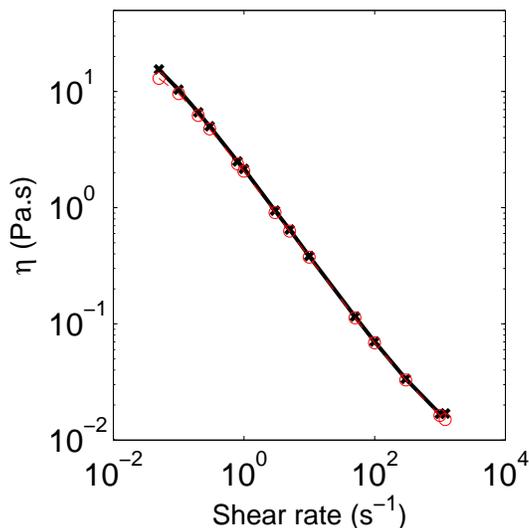


FIGURE 3.2 – Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour le HPAM-18M à 250 ppm. (-x-) : Solution préparée sans chauffage, (-o-) : Solution préparée après chauffage à 80°C pendant 3 heures.

3.2 Rhéologie linéaire

On réalise également des expériences en rhéologie linéaire à fréquence croissante. L'expérience est réalisée à contrainte oscillante imposée fixe. Au préalable, nous avons vérifié que la contrainte choisie est bien dans le domaine linéaire des modules mesurés et ce, quelle que soit la fréquence imposée.

A partir de ces mesures, il est possible de remonter à la valeur de la viscosité à cisaillement nul η_0 . Quand la fréquence de cisaillement ω est très inférieure à l'inverse du temps de relaxation du polymère, le module de perte est tel que $G'' \propto \omega$. La viscosité à cisaillement nul est alors la pente de $G''(\omega)$ (voir fig.3.4 (gauche)). Cette méthode fonctionne bien pour les faibles concentrations où le module de perte décroît dans une gamme basse de fréquence accessible au rhéomètre.

Il existe des expériences pour lesquelles soit les mesures de G'' sont bruitées à basse fréquence, soit la statistique n'est pas suffisante pour que l'on puisse ajuster la tendance. On choisit alors d'estimer la viscosité à taux de cisaillement nul à partir du module élastique plateau G_0 par par : $\eta_0 = G_0 \tau_R$. Cette relation est a priori réservée aux fluides de Maxwell. Elle nous fournit cependant un ordre de grandeur raisonnable de η_0 .

Nous adoptons cette démarche pour différentes solutions pour des concentrations allant de 40 à 5000 ppm pour le HPAM-18M. Pour le HPA-8M, la gamme de concentration explorée varie de 50 à 1000 ppm. Dans le chapitre 1, nous avons vu que la loi d'échelle de η_0 en fonction de la concentration diffère selon le régime de concentration dans lequel on est. En l'absence de charges libres en solution, dans le régime semi-dilué non-enchevêtré,

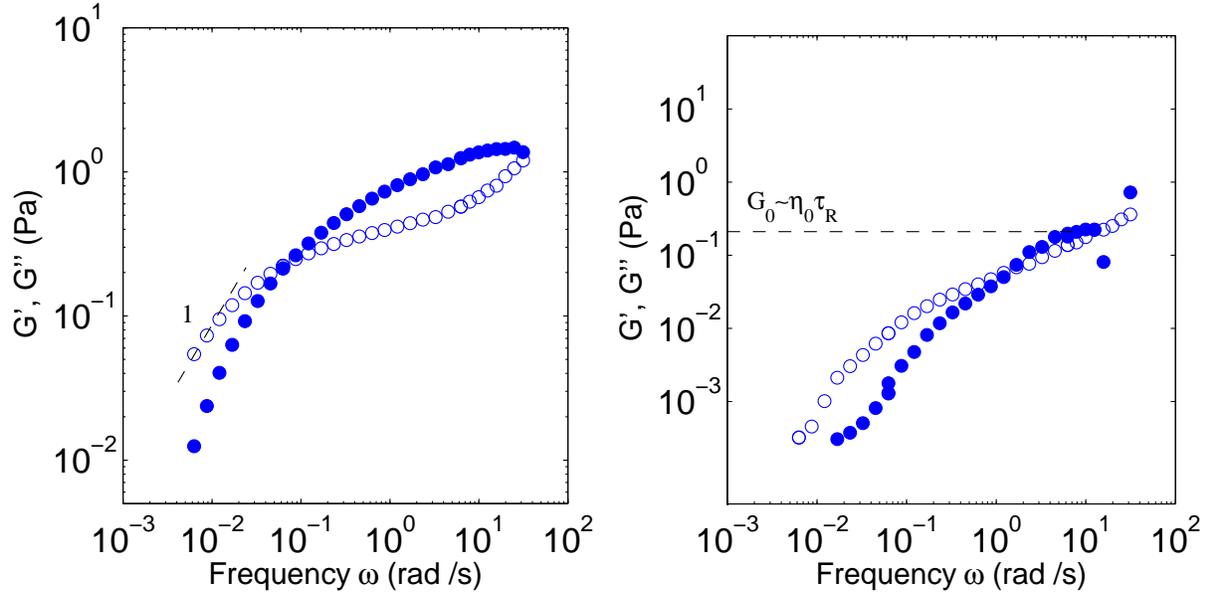


FIGURE 3.3 – Illustrations des méthodes de mesure de η_0 à partir du module élastique (\bullet) et module de perte (\circ) en fonction de la fréquence angulaire ω . (gauche) HPAM-18M à 800 ppm. (droite) HPAM-8M à 400 ppm.

la viscosité à cisaillement nul η_0 est telle que $\eta_0 \propto c^{5/4}$ alors que dans le régime semi-dilué enchevêtré elle est telle que $\eta_0 \propto c^{9/4}$.

Pour le HPAM-18M, la tendance issue de nos mesures montre que l'on est très proche de la tendance attendue dans le régime semi-dilué enchevêtré, c'est à dire $\eta_0 \propto c^{9/4}$ (fig.3.4 (droite)). On en conclut que la concentration critique d'enchevêtrement de ce polymère est inférieure à 40 ppm. Par la suite, nous travaillons toujours avec des solutions qui se situent dans le régime semi-dilué enchevêtré (*i.e.* $c > 40$ ppm).

Pour le HPAM-8M, les mesures montrent que l'on est proche de la tendance attendue pour le régime semi-dilué non-enchevêtré jusqu'à 500 ppm, c'est-à-dire $\eta_0 \propto c^{5/4}$ (fig.3.4 (droite)). Des expériences complémentaires seraient souhaitables pour conclure quant à une valeur précise de la concentration critique d'enchevêtrement pour ce polymère. On peut cependant affirmer que jusqu'à 500 ppm, le polymère est en régime semi-dilué non-enchevêtré. Dans cette thèse (chapitre 6), nous n'utilisons ce polymère qu'à deux concentrations (*i.e.* 50 ppm et 250 ppm) se situant dans le régime semi-dilué non-enchevêtré.

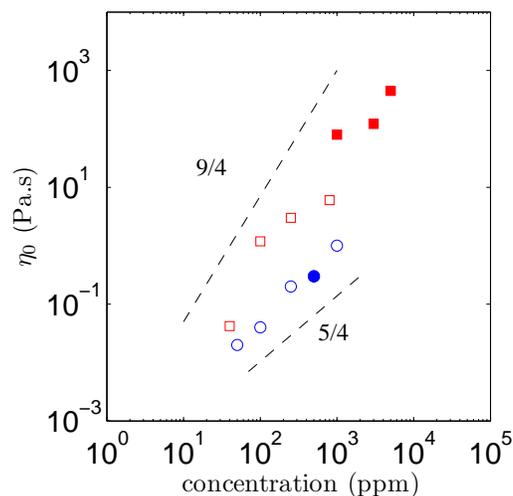


FIGURE 3.4 – Viscosité à cisaillement nul η_0 en fonction de la concentration en polymère. (\circ) : HPAM-8M, (\square) : HPAM-18M. Les points vides repèrent les mesures issues de l'ajustement de G'' à basse fréquence tandis que les points pleins repèrent les mesures issues du module élastique au plateau G_0 .

3.3 Rhéologie non-linéaire

Toutes les solutions sont caractérisées au moyen d'un rhéomètre ARG2 (Advanced Rheometer 1000 G2, TA Instruments) en géométrie cône-plan à une température de 23°C. Le diamètre du cône est de 4 cm. La géométrie est sablée afin de limiter le glissement des solutions sur la paroi du cône. Ce rhéomètre est muni d'un capteur de force normale. L'appareil fonctionne à contrainte imposée et recourt à une boucle de rétroaction dès lors que l'expérimentateur souhaite travailler à cisaillement imposé. La limite de détection des contraintes de cisaillement est de 10^{-2} Pa et de 10 Pa pour les contraintes normales.

3.3.1 Courbes d'écoulement

Pour obtenir les courbes d'écoulement des solutions de HPAM-8M (Fig.3.5-gauche) et HPAM-18M (Fig.3.5-droite), nous avons travaillé à taux de cisaillement imposé. Chaque point de la courbe est issu d'une mesure à cisaillement constant pendant 300 s. La gamme de cisaillement est explorée dans le sens croissant. Pour chaque point présenté, nous nous sommes assurés que la contrainte mesurée était supérieure à 10^{-2} Pa.

Quelle que soit la concentration, les deux familles de HPAM présentent un comportement rhéofluidifiant sur toute la gamme de cisaillement explorée. Même pour les plus bas taux de cisaillement, le plateau de viscosité à cisaillement nul n'est pas mesuré. Cela nous laisse penser que le temps de relaxation de ces solutions est plus grand que l'inverse du plus petit taux de cisaillement exploré. De plus, on ne mesure que l'amorce du plateau de viscosité à haut taux de cisaillement. Nous sommes en effet limités par l'inertie dans la

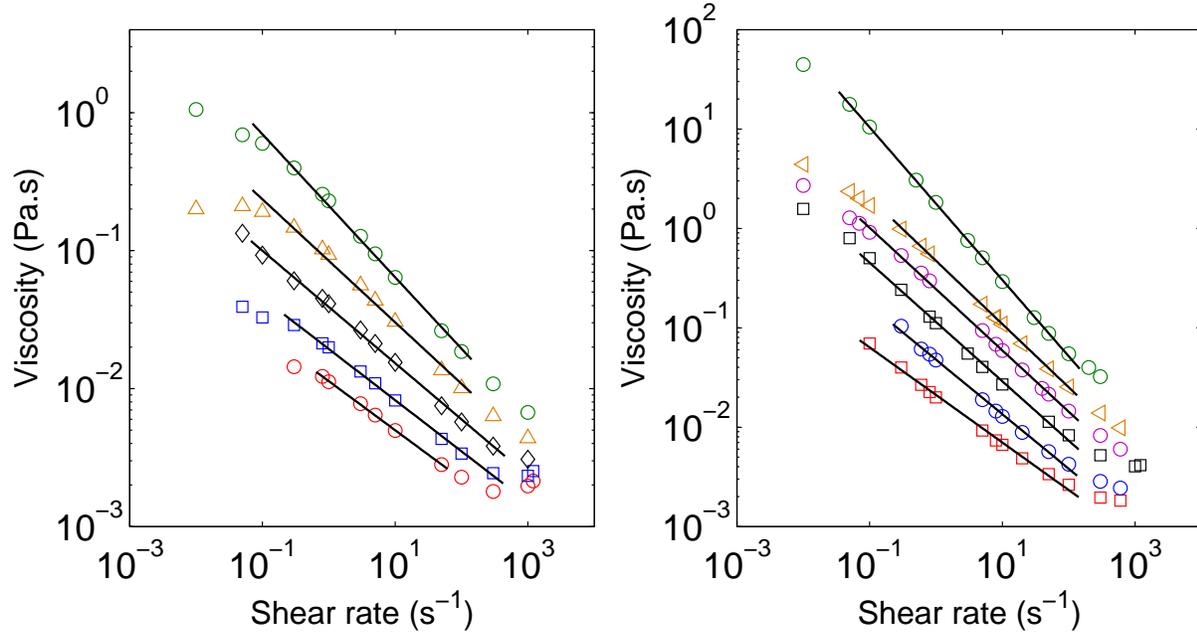


FIGURE 3.5 – Courbe d'écoulement en viscosité obtenue en géométrie cône-plan. Pour chaque série de données, le trait noir continu représente l'ajustement en loi de puissance de la zone sur une gamme limitée de cisaillement. (gauche) HPAM-8M : (\circ) 50 ppm, (\square) 100 ppm, (\diamond) 250 ppm, (\triangle) 500 ppm, (\circ) 1000 ppm (droite) HPAM-18M : (\square) 50 ppm, (\circ) 100 ppm, (\square) 250 ppm, (\circ) 500 ppm, (∇) 1000 ppm, (\circ) 3000 ppm.

gamme haute de cisaillement.

La zone de rhéofluidification est ajustée par une loi de puissance (Ostwald-de Waele) du type :

$$\eta = A\dot{\gamma}^{-\alpha}, \quad (3.1)$$

où η est la viscosité, A est une constante et α est le coefficient de rhéofluidification qui donne le pouvoir rhéofluidifiant de la solution. Cette loi de puissance ne décrit que la zone de rhéofluidification et constitue un cas limite de la loi de Carreau. La constante A ne doit pas être assimilée à la viscosité à taux de cisaillement nul η_0 . Cette loi est valable pour $\dot{\gamma}\tau_R > 1$ où τ_R est le temps de relaxation du polymère et pour des viscosités telles que η_∞ .

La figure 3.6 révèle que pour une concentration donnée, la solution de HPAM est d'autant plus rhéofluidifiante que la masse molaire est grande. De plus, pour un type de HPAM donné, le pouvoir rhéofluidifiant de la solution augmente en fonction de la concentration.

Un tel comportement nous a permis d'étudier le rôle de la rhéofluidification sur le drainage de l'huile en micromodèle que nous présentons dans ce manuscrit au chapitre 7.

	A	α
HPAM-8M-50 ppm	0.011	0.35
HPAM-8M-100 ppm	0.019	0.37
HPAM-8M-250 ppm	0.039	0.41
HPAM-8M-500 ppm	0.084	0.45
HPAM-8M-1000 ppm	0.215	0.52

TABLE 3.1 – Paramètres de la loi de puissance $\eta=A\dot{\gamma}^{-\alpha}$ ajustant les courbes d'écoulement du HPAM-8M.

	A	α
HPAM-18M-50 ppm	0.021	0.48
HPAM-18M-100 ppm	0.048	0.55
HPAM-18M-250 ppm	0.114	0.59
HPAM-18M-500 ppm	0.245	0.62
HPAM-18M-1000 ppm	0.472	0.64
HPAM-18M-3000 ppm	1.775	0.77

TABLE 3.2 – Paramètres de la loi de puissance $\eta=A\dot{\gamma}^{-\alpha}$ ajustant les courbes d'écoulement du HPAM-18M.

3.3.2 Contraintes normales

En géométrie cône plan, la mesure de la première différence des contraintes normales (N_1) est accessible. Cette quantité devient mesurable dès lors que les chaînes de polymère sont étirées en solution de façon significative par la déformation imposée.

La limite de détection du rhéomètre pour cette grandeur est de 10 Pa, pour un cisaillement donné nous avons donc affecté la valeur 0 pour toute mesure inférieure à 10 Pa.

Sur ce point, nous ne présentons que les résultats obtenus pour le HPAM-18M. En effet, pour le HPAM-8M, dans la gamme de concentration explorée (*i.e* $50 \text{ ppm} \leq c \leq 1000 \text{ ppm}$), nous n'avons mesuré des contraintes normales que pour la solution à 1000 ppm et ce pour des cisaillements supérieurs ou égaux à 100 s^{-1} .

Globalement pour le HPAM-18M, il existe une concentration critique en dessous de laquelle N_1 n'est pas mesurable sur la plage de cisaillement explorée. Pour des solutions suffisamment concentrées, il existe un taux de cisaillement à partir duquel les contraintes normales se développent et croissent en fonction du taux de cisaillement. Une telle tendance est ajustée par une loi de puissance du type $N_1=B\dot{\gamma}^\beta$. L'ajustement pour la solution à 200 ppm n'est pas présenté puisqu'il ne s'appuie que sur deux points. On remarque que l'exposant β est toujours inférieur au 2 prévu pour un fluide d'Olroyd B. Ce n'est pas surprenant étant donné que nos solutions sont rhéofluidifiantes et s'écartent franchement du cadre fixé par le modèle d'Olroyd-B.

Nous précisons que nous n'avons pas cherché à mesurer la seconde différence des

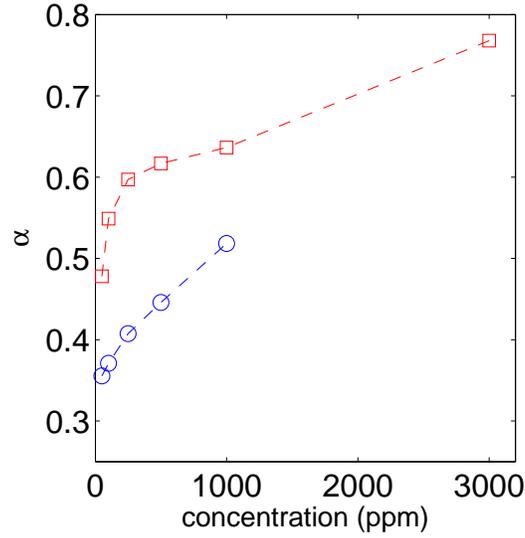


FIGURE 3.6 – Valeur absolue du coefficient de rhéofluidification α en fonction de la concentration pour le HPAM-8M (\circ) et le HPAM-18M (\square).

contraintes normales N_2 . Pour mesurer N_2 on peut d'abord mesurer la différence $N_1 - N_2$ en géométrie plan-plan puis N_1 en cône-plan pour en déduire N_2 .

Il s'agit alors de comparer ce terme élastique aux contraintes de cisaillement. Le nombre de Weissenberg Wi fait le rapport de ces deux termes. Il est tel que :

$$Wi = \frac{N_1}{\sigma_{shear}}. \quad (3.2)$$

	B	β	C	δ
HPAM-18M-200 ppm	–	–	–	–
HPAM-18M-400 ppm	0.0153	1.53	0.179	0.93
HPAM-18M-1000 ppm	0.141	1.19	0.395	0.79
HPAM-18M-2000 ppm	0.239	1.2	0.552	0.77
HPAM-18M-3000 ppm	1.399	1.09	1.087	0.76

TABLE 3.3 – Paramètre de la loi de puissance $N_1 = B\dot{\gamma}^\beta$ et $Wi = C\dot{\gamma}^\delta$ ajustant les données pour le HPAM-18M.

Ainsi, dès que $Wi > 1$, les contraintes normales deviennent majoritaires devant les contraintes de cisaillement. Il existe un taux de cisaillement à partir duquel le nombre de Weissenberg Wi croît en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Nous ajustons une telle tendance par une loi de puissance du type $Wi = C\dot{\gamma}^\delta$. Concentrer l'échantillon en polymère augmente l'élasticité de la solution, ce qui est logique si on se rappelle que la force normale est relative à l'étirement des chaînes de polymères en solution.

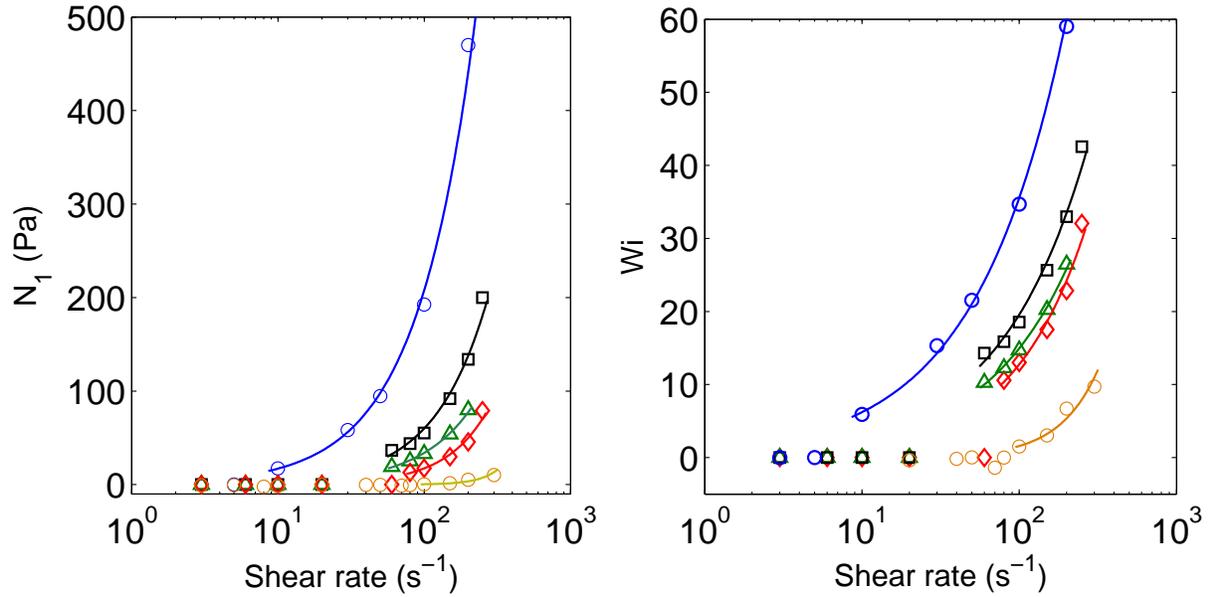


FIGURE 3.7 – HPAM-18M à (○) 200 ppm, (◇) 400 ppm, (△) 800 ppm, (□) 1000 ppm, (○) 3000 ppm. (gauche) N_1 en fonction du taux de cisaillement. (droite) Wi en fonction du taux de cisaillement. Les traits continus représentent le meilleur ajustement en loi de puissance ($N_1=B\dot{\gamma}^\beta$ et $Wi=C\dot{\gamma}^\delta$) des données.

3.4 Rôle du sel

Nous avons également étudié le rôle de la force ionique sur la viscosité et les contraintes normales de ces matériaux. Pour cela, le polymère est dissout dans des saumures contenant des concentrations, en chlorure de sodium (Na^+, Cl^-) de concentration croissante ($0 \leq [\text{NaCl}] \leq 50 \text{ g/L}$).

3.4.1 Viscosité des solutions de HPAM en présence de sel (NaCl)

Les expériences montrent que le sel affecte la viscosité de la solution de façon dramatique. Une concentration en NaCl de 5 g/L suffit à faire chuter la viscosité d'environ un ordre de grandeur sur toute la gamme de taux de cisaillement explorée (Fig.3.8). De plus, la solution rhéofluidifie d'autant moins que la concentration en sel est grande.

En présence de charges libres en solution, la distance caractéristique à considérer est la distance de Debye λ_D . Lorsque la distance entre les charges présentes sur la chaîne de polymères est plus grande que la longueur de Debye, alors les charges sont écrantées et les chaînes de polymère ont un comportement assimilable à celui d'un polymère non-chargé. Inversement, si la distance entre les charges est inférieure à λ_D , alors les charges interagissent électrostatiquement. Cette longueur λ_D est donnée par $\lambda_D=1/\sqrt{8\pi l_B I}$ où I est la force ionique de la solution. La force ionique I d'une solution étant donnée par

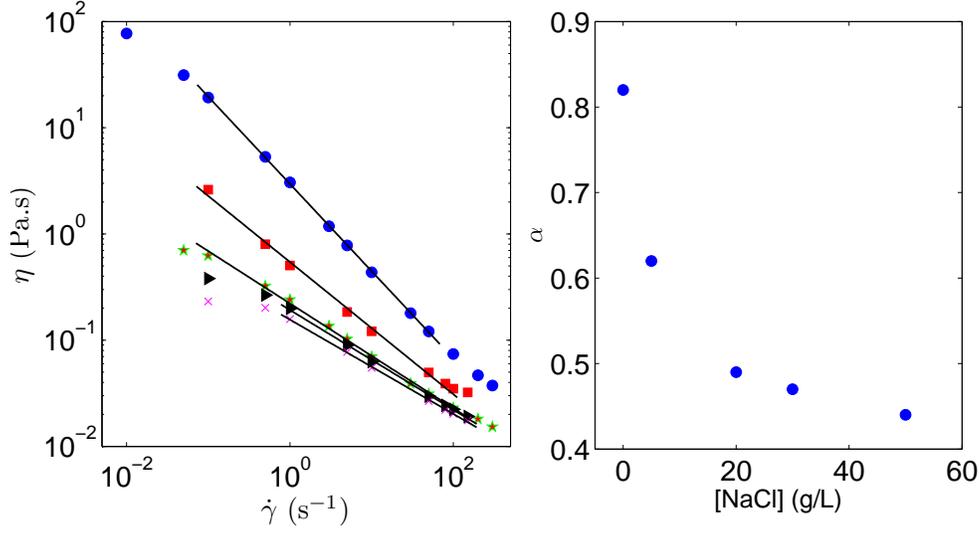


FIGURE 3.8 – (gauche) Viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ du HPAM-18M à $c=0.3\%$ (wt), dans l'eau distillée (\bullet), (\blacksquare) : $[\text{NaCl}]=5$ g/L, (\star) : $[\text{NaCl}]=20$ g/L, (\blacktriangle) : $[\text{NaCl}]=30$ g/L, (\times) : $[\text{NaCl}]=50$ g/L. Les traits noirs continus représentent le meilleur ajustement en loi de puissance ($\eta=A\dot{\gamma}^\alpha$) des données. (droite) Coefficient de rhéofluidification α en fonction de la concentration en sel $[\text{NaCl}]$.

$I=\sum_i z_i^2 C_i$, où z_i est la charge de l'ion considéré et C_i sa concentration.

Dans notre cas, on considère des solutions de HPAM à une concentration C_p ayant un taux de charge f dans un solvant ayant une concentration en sel C_s . La force ionique vaut alors $I=0.5(2C_s+fC_p)$.

Les solutions que l'on considère sont des solutions de HPAM ayant un taux d'hydrolyse f et une concentration en polymère C_p dans un solvant où la concentration en sel vaut C_s . La force ionique I d'une telle solution vaut $I=0.5(2C_s+fC_p)$.

Le paramètre qui commande l'effet de l'ajout de sel est le rapport Γ du nombre de charges fixes sur les chaînes fC_p avec le nombre de charges libres en solution I [41], Γ s'exprime comme : $\Gamma=(1+2C_s/(fC_p))$.

La viscosité de la solution en présence de charges libres η s'exprime alors comme le produit de la viscosité en l'absence de charges libres η_0 avec la quantité Γ^α . Dans le régime semi-dilué enchevêtré en présence de sel, la viscosité η est donnée par :

$$\eta \simeq \eta_0 \Gamma^{-3/4}, \quad (3.3)$$

avec $\eta_0=\eta_s C_p^{3/2} N a^{3/2} (u f^2)^{1/2}$, la viscosité de la solution sans ajout de charges libres, η_s est la viscosité du solvant. Il vient alors l'expression :

$$\frac{\eta}{\eta_s} = N a^{3/2} (u f^2)^{1/2} \frac{C_p^{9/4} f^{3/4}}{\Gamma^{3/4}}, \quad (3.4)$$

où N est le nombre de monomères sur une chaîne de polymère, a est la taille d'une unité monomère. Le paramètre u est un paramètre d'interaction introduit par Manning tel que $u=l_B/b$ avec $b = a/f$ la distance entre deux charges voisines sur une même chaîne polymère. u est donc donné par $u = fl_b/a$.

À partir des données obtenues au rhéomètre, on retrace les résultats dans le système de coordonnées nous permettant de nous positionner par rapport à la théorie des polyélectrolytes. La figure 3.9 présente la viscosité spécifique en fonction de $C_p^{5/4} f^{3/4} / ((fC_p + 2C_s)^{3/4})$. La viscosité spécifique est calculée à partir de la viscosité à taux de cisaillement nul η_0 mesurée en rhéologie non-linéaire.

On constate que les données sont ajustables par une droite de pente 1.68. Cet exposant est très proche de l'exposant $9/5=1.8$ prévu par la théorie. Un tel résultat confirme que la solution de polymère HPAM-18M à 3000 ppm est en régime semi-dilué enchevêtré en présence de sel ($0 \leq [\text{NaCl}] \leq 50$ g/L) ou non.

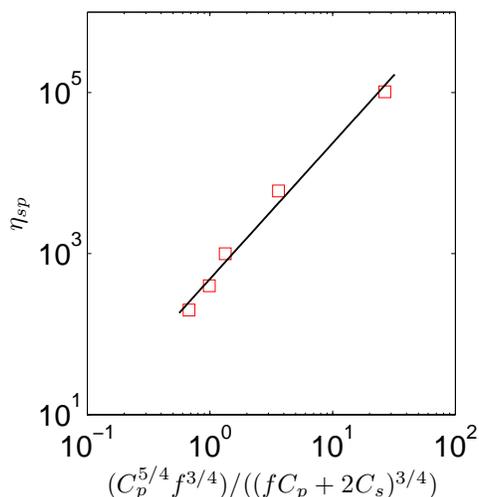


FIGURE 3.9 – Viscosité spécifique $\eta_{sp}=(\eta_0-\eta_s)/\eta_s$ en fonction de $x=C_p^{5/4} f^{3/4} / ((fC_p + 2C_s)^{3/4})$ avec C_p la concentration en polymère et C_s la concentration en sel pour la solution de HPAM-18M. La viscosité à cisaillement nul η_0 est extraite directement des courbes d'écoulement obtenues au rhéomètre. Le trait noir continu correspond au meilleur ajustement en loi de puissance, la pente vaut 1.69.

3.4.2 Elasticité des solutions de HPAM en présence de sel (NaCl)

La figure 3.10 (gauche) présente l'évolution des contraintes normales en fonction du taux de cisaillement. Celles-ci chutent dramatiquement pour de faibles concentrations en sel. Par conséquent, en présence de sel, sur quasiment toute la gamme de taux de cisaillement, nous ne sommes pas capables de mesurer N_1 au rhéomètre.

	A	α	B	β	C	δ
HPAM-18M-3000 ppm dans l'eau distillée	2.96	0.82	15.84	0.66	5.54	0.45
HPAM-18M-3000 ppm dans $[\text{NaCl}]=5$ g/L	0.54	0.62	–	–	–	–
HPAM-18M-3000 ppm dans $[\text{NaCl}]=20$ g/L	0.22	0.49	–	–	–	–
HPAM-18M-3000 ppm dans $[\text{NaCl}]=30$ g/L	0.19	0.47	–	–	–	–
HPAM-18M-3000 ppm dans $[\text{NaCl}]=50$ g/L	0.16	0.44	–	–	–	–

TABLE 3.4 – Paramètre de la loi de puissance $N_1=B\dot{\gamma}^\beta$ et $Wi=C\dot{\gamma}^\delta$ ajustant les données pour le HPAM-18M en présence de sel. Un tiret indique que l'ajustement n'est pas réalisé puisqu'il tient sur trop peu de points.

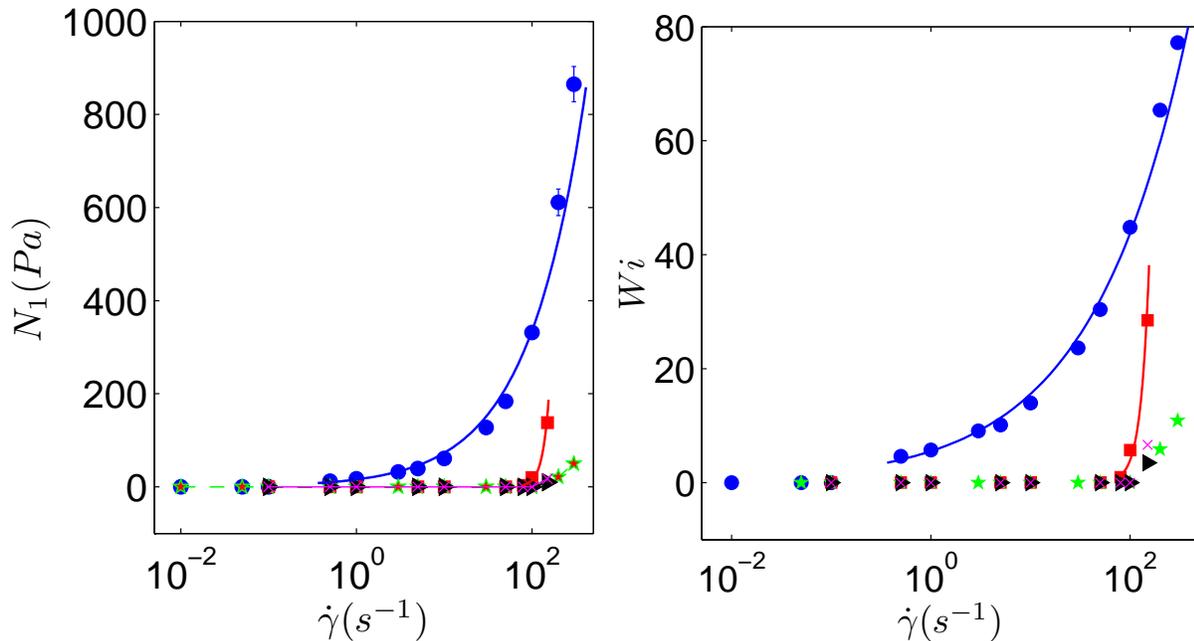


FIGURE 3.10 – HPAM-18M à $c=0.3\%$ (wt), dans l'eau distillée (\bullet), (\blacksquare) : $[\text{NaCl}]=5$ g/L, (\star) : $[\text{NaCl}]=20$ g/L, (\blacktriangle) : $[\text{NaCl}]=30$ g/L, (\times) : $[\text{NaCl}]=50$ g/L (gauche) Contrainte normale N_1 en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (droite) Nombre de Weissenberg Wi en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les traits continus représentent le meilleur ajustement en loi de puissance ($N_1=B\dot{\gamma}^\beta$ et $Wi=C\dot{\gamma}^\delta$) des données.

3.5 Conclusion

L'étude de la rhéologie volumique a montré que ces solutions de polymère présentent des comportements classiques. Les mesures de rhéologie linéaire ont mis en avant un comportement non-Maxwellien. Nous avons mis en évidence que les solutions de HPAM-18M sont utilisées en régime semi-dilué enchevêtré alors que les solutions de HPAM-8M sont en régime semi-dilué non-enchevêtré.

Les mesures de rhéologie non-linéaire ont montré que ces solutions présentent un comportement rhéofluidifiant et la concentration est un paramètre qui permet d'accentuer le pouvoir rhéofluidifiant de ces solutions. Nous utilisons cette propriété au chapitre 3 pour étudier l'effet de la rhéofluidification sur le drainage de l'huile en milieux poreux modèle.

Nos mesures ont aussi montré leurs limites. Par exemple, pour la plupart des expériences de rhéologie non-linéaire nous n'avons pas mesuré les plateaux de viscosité à taux cisaillement nul, ni la viscosité plateau à cisaillement infini. Nous n'avons donc pas ajusté les courbes d'écoulement par une loi de Carreau. Nous nous sommes limités à un ajustement de la zone de rhéofluidification par une loi de puissance. Cependant, cette loi de puissance permet d'ajuster la courbe d'écoulement sur toute la gamme de taux de cisaillement que nous explorons pendant nos expériences.

Cette étude a aussi permis de montrer que les solutions de HPAM-18M développent des contraintes normales dans une large gamme de concentration ce qui n'est pas le cas des solutions de HPAM-8M. Ces contraintes normales témoignent du caractère élastique de ces solutions. Nous montrons que la concentration permet également de moduler cette élasticité. Dans le chapitre 5 nous montrons que cette élasticité a des conséquences importantes sur la stabilité de l'écoulement et la rhéologie locale même dans une géométrie aussi simple qu'un canal droit. Au chapitre 6 nous étudions ces conséquences pour des écoulements dans des géométries plus complexes. Nous montrons également que l'ajout de charges libres en solution est un paramètre qui permet de moduler l'élasticité des solutions.

Chapitre 4

Expérience de drainage en milieu poreux modèle par des solutions de HPAM diluées

Résumé

Dans ce chapitre nous présentons des expériences de drainage en milieux poreux 2D. Les micromodèles en résine SU-8 sont fabriqués en suivant le protocole présenté au chapitre 2. Le fluide mouillant en place est une huile minérale (dodecane) modèle. Les fluides pousseurs sont quatre solutions de HPAM (200k, 8×10^6 et 18×10^6 g/mol) ayant un pouvoir rhéofluidifiant n différent. La viscosité dépendant du taux de cisaillement, **nous définissons un nombre capillaire tenant compte du caractère rhéofluidifiant \tilde{Ca} .**

Nous réalisons des mesures de vitesses de glissement qui montrent que les solutions de polymères de plus grandes masses (les plus rhéofluidifiantes) sont celles dont la vitesse de glissement est la plus grande.

Quel que soit le fluide pousseur, les expériences mettent en évidence un régime de digitation à bas Ca et un régime où le front est compact à haut Ca . Nous mesurons la taille du doigt de digitation ξ en mesurant la vitesse locale moyenne des ménisques jusqu'à la percolation. La taille du front de digitation décroît en fonction du débit imposé.

Les expériences montrent que la solution digite d'autant plus qu'elle est rhéofluidifiante. Nos arguments théoriques basés sur un modèle champ moyen permettent de rendre compte de la tendance observée. Aux plus bas Ca , nous montrons que l'invasion est dominée par le glissement et $\xi \propto \tilde{Ca}^{-1/2n}$. A des Ca plus grand, il existe un régime de rhéofluidification $\xi \propto \tilde{Ca}^{-1/(n+1)}$. Ces résultats sont appuyés par des simulations numériques (*Pore Network Model*) qui mettent en avant une tendance identique également en accord avec les prédictions théoriques.

Ainsi, cette étude montre que **la rhéofluidification et le glissement sont des paramètres qui promeuvent la digitation.**

Dans ce chapitre on s'intéresse au drainage d'une huile modèle par des solutions aqueuses de HPAM. Dans la gamme de concentration ($50 \text{ ppm} \leq c \leq 250 \text{ ppm}$), notre étude du chapitre 3 montre que ces solutions ne développent pas de contraintes normales. Notre objectif est ici de souligner l'effet de la rhéofluidification et du glissement sur l'invasion du milieu poreux. On fait varier le pouvoir rhéofluidifiant des fluides pousseurs en changeant la masse molaire et la concentration de ces solutions.

En s'appuyant sur la technique de microfabrication que nous avons présenté au chapitre 2, nous fabriquons des milieux poreux modèles hétérogènes mimant la roche pétrolifère. Nous reprenons l'approche développée par C.Cottin [22] et quantifions la digitation par mesure des vitesses locales des ménisques qui avancent pendant l'invasion. Ces expériences sont comparées à des simulations numériques réalisées par Hugues Bodiguel.

Ces résultats ayant été récemment publiés (Soft Matter, 2013, DOI : 10.1039/c3sm51480c), ce chapitre est en très grande partie issue de l'article et est donc écrit en anglais.

4.1 Introduction

In the field of enhanced oil recovery[94], carbon dioxide sequestration or water retention, it is of importance to understand the pattern formation that occurs during a two-phase flow in porous media. Fluid-fluid or fluid-gas displacements can generate finger-shaped pathways along the flow, which can be due to buoyancy, capillarity or viscous forces. Numerous studies have been devoted to the subject and have demonstrated that a large span of parameters is potentially involved including flow rate[95], viscosity ratio[96; 97], wetting properties [98; 99], the considered length scale [100] and the topology of the network [101; 102]. Most of these studies focused on Newtonian simple fluids, whereas in many applications, complex fluids and in particular polymer solutions are used.

Experimental observations in artificial 2D porous models (micromodels) helped drawing a rather clear picture of the fingering regimes[103; 104; 105] (see for a recent review on micromodels experiments reference [106]). Putting aside buoyancy forces, two single parameters govern the process : the capillary number $Ca = \eta_1 U / \gamma$, where U is the characteristic velocity, η_1 the viscosity of the displacing fluid, γ the surface tension, and the viscosity ratio between the two fluid phases. In the limit of very small capillary numbers, the capillary pressure dominates viscous pressure drop in the region of the advancing front, and leads to a random walk for the advancing menisci. The pore size heterogeneity is indeed responsible for a capillary pressure heterogeneity. The displacing fluid invades pores having the smallest capillary pressure : the thinnest if the liquid is wetting the solid surface, and the widest in the non-wetting case. This phenomenon has been described as the invasion-percolation mechanism[107], and leads to fractal invasion patterns. When the capillary number is further increased, two regimes are observed depending on the viscosity ratio. When the displacing fluid is the most viscous, a stable front is observed at high capillary numbers, whereas on the opposite case, viscous fingering occurs[105]. The latter

is related to the Saffman-Taylor instability which has been widely studied in Hele-Cells, but also though less extensively in micromodels [108].

In the case of stable viscosity ratio, viscous forces tend to homogenize the invading front[109; 110; 111; 112; 99]. The pressure increase upstream from the front eventually overcomes the capillary pressure heterogeneity, which defines a characteristic length scale ξ . This distance is the single length scale of the problem ; it defines both the front width and the size of the trapped clusters of the displaced phase[99]. It decreases when increasing the capillary number, and the transition from capillary fingering to a stable front could be defined when this distance is on the order of the pore size. Though invasion-percolation theory predicts non-trivial exponents[109], mean field arguments lead to a scaling of $\xi \sim Ca^{-1/2}$, which has been verified experimentally using micromodels experiments, and numerically using pore-network modeling[99]. In order to reduce or to suppress the fingering that occurs during the invasion of a porous medium by an immiscible liquid, one needs at the same time to increase the capillary number and to reach a stable viscosity ratio. Both these issues could be achieved by increasing the viscosity of the displacing liquid, which also reduces the consequences of permeability heterogeneity[113]. A possibility is to use solutions of high molecular weight hydrophilic polymer molecules such as polyacrylamide at low weight fractions. The resulting fluid is not only much more viscous than water, but also usually exhibits rheological properties that can strongly deviate from that of a Newtonian fluid. At least three different effects should be distinguished : shear-thinning, elasticity, and slippage. The question behind the use of polymer solutions is therefore to know the consequence of these properties on the invasion process.

In the concentration range where the viscosity is greatly increased, high-Mw polymer solutions usually exhibit a rather pronounced shear-thinning behavior. The viscosity decreases when increasing the shear-rate. Such a behavior leads to greater velocity heterogeneities during monophasic flow[114]. Darcy-scale approach has been extended to account for shear-thinning[115; 113; 116]. The general idea of the generalization of the Darcy equation to non-Newtonian fluids is to introduce an effective viscosity that depends on both porous media features and flow rate. Pore-level numerical studies have also been performed [115; 117; 118] and support the idea of the use of an effective viscosity (see for a recent review of single phase flow of non-Newtonian reference [119]). However, up to our knowledge, there have been very few studies using micromodels devoted to biphasic flows of shear-thinning fluids, neither experimentally nor numerically. Let us cite however the work of Tsakiroglou *et al.*[120; 121] who showed that both the relative permeabilities and the residual saturation are very sensitive to Ca for shear-thinning fluids.

When increasing the concentration of the shear-rate, polymer solutions also exhibit strong elastic forces that could lead to elastic turbulence. Yet, it is not clear whether these forces can play a role in the invasion process, but they are believed e.g. to explain the apparent shear-thickening that occurs at high flow rates in porous media[9].

Finally, polymer solutions are known to violate the no-slip boundary condition at the fluid-solid interface, with slip length as long as a few micrometers [3]. Slippage properties are already known to have a significant effect in low permeability rocks during monophasic flow [122; 123], but has not been considered yet in the biphasic case.

In this work, we aim at studying the invasion of a model porous media by polymer solutions at rather low concentrations and low shear rates, for which elastic forces are small. In this regime, we expect that elastic turbulence is not relevant. Since the regularization of the invasion-percolation mechanism directly involves viscous forces, the features of the capillary fingering should be modified as compared to the Newtonian case by shear thinning and by wall slippage. We reuse an approach [99; 96] combining experimental observation in a microfluidic heterogeneous micromodel, dynamic pore-network simulations on the same geometry, and a mean field theoretical modeling.

The paper is organized as follow. The first part is devoted to experimental details, and to the characterization of the fluid properties, including slippage and rheology. The second part deals with biphasic flow. The experimental results are analyzed. We display a mean field model complemented by numerical simulations that captures the main phenomena in charge of the flow.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Model porous media

4.2.1.1 Micromodel features.

The porous geometry is a square network of 105×105 channels, of total length $L = 2.6$ cm. As shown in Fig. 5.6, a treelike injection zone is designed at the inlet and at the outlet, to ensure a parallel pressure drop and a homogeneous filling of the device. The distance λ between two junctions is $250 \mu\text{m}$. To mimic the heterogeneity of the rock, the width of the channels is randomly distributed around a mean value $\langle w \rangle$ of $80 \mu\text{m}$ with a log normal distribution of standard deviation σ_w of 0.2, without any spatial correlations (see the magnified view in Fig. 5.6). The height of channels is set by the fabrication protocol. Several microfluidic chips have been used for the present study. Their thicknesses h are systematically measured using a profilometer after the development step, and range between $45 \mu\text{m}$ and $62 \mu\text{m}$.

4.2.1.2 Microfabrication protocol.

We did not resort to PDMS which is the most commonly used substrate to make microfluidic tools because it is swelled by oil [124]. In this work, the residence time of oil in the micromodel reaches tens of hours, making swelling an important issue. The micromodels considered in this study are made-up with negative photoresist SU-8 (Microchem), a resin which could be considered as an impermeable solid. The micromodels are fabricated following a protocol based on previous studies [125; 126; 127].

First, a thin layer (roughly $2 \mu\text{m}$) of SU8-3005 is spin-coated on a glass borosilicate wafer of thickness $500 \mu\text{m}$ (Sensor Prep Service) and exposed to UV light. This ensures that the bottom of the channels is made of SU-8. Then, a second layer of SU8-3050 is spin-coated to create the channels of the micromodel. The channels are patterned by aligning

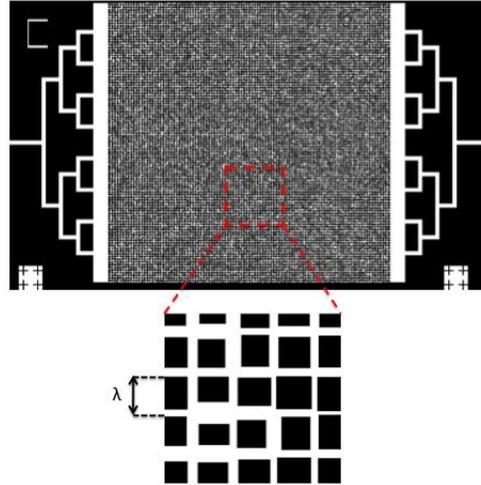


FIGURE 4.1 – Image of the mask used to manufacture the micromodel. A magnified view of the heterogeneous lattice is displayed at the bottom.

the mask described previously (Fig.5.6) and the glass wafer. The set is then exposed to UV light. The sidewalls of the channels obtained are vertical (see Fig.4.2 (a)). The controlled heterogeneity set on the mask is thus kept contrary to micromodels obtained through glass etching techniques. However, a small roughness of about 100 nm is noticeable on the side channels (Fig.4.2 (a)). We might attribute this feature to the limited resolution of the mask used during the photolithography process

A second glass wafer is used to seal the chip. A thin film of SU-8 is spin coated on it. The two wafers are finally manually aligned and bonded under high pressure (3.5 bars) and elevated temperature (120 °C) during one hour (Fig.4.2 (b)). This step has already been described in previous studies [125; 127; 128; 129].

We verified that the general aspect of the channels has not changed after the bonding step under pressure. Using an optical profilometer, we measured that the channel height shrinks by at most 2% after sealing.

4.2.2 Materials

We use four aqueous solutions of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) of three different molecular weights 8×10^6 g/mol and 18×10^6 g/mol (referred thereafter as HPAM8M and HPAM18M, obtained from SNF) and 200×10^3 g/mol (referred as HPAM200K, obtained from Sigma Aldrich). The concentration is fixed at 200 ppm for HPAM18M. For HPAM8M, two solutions concentrated at 50 ppm and 200 ppm are studied. The concentration is fixed at 50000 ppm for HPAM200K. For the four solutions considered in this study the concentration is well above the overlap concentration[130]. We paid attention to use polymer solutions that were not older than a week. Indeed it has been noticed that aging could affect the rheological properties of the solution above this time.

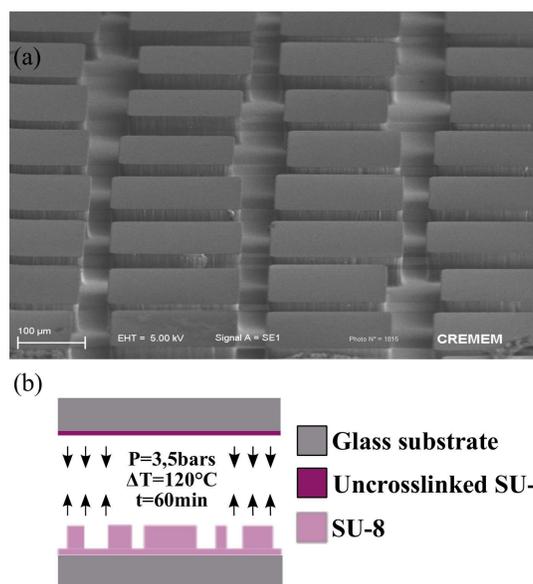


FIGURE 4.2 – a) TEM images of few nodes of the porous media obtained before the sealing step. The typical width of the channel is 80 μm and the height is 65 μm. (b) Schematic description of the bonding step.

4.2.2.1 Bulk rheology

We performed global rheological measurements using a stress-controlled rheometer (TA instruments AR2000) that can also impose a fixed shear rate using a feedback loop. We used a cone-and-plate geometry with rough surfaces of diameter 40 mm and angle $1^{\circ}58''$). A solvent trap is used to prevent evaporation. The temperature was fixed at 23°C. The results are plotted in Fig. 5.6. Three HPAM solutions exhibit a strong shear thinning behavior over the whole range of shear rates $\dot{\gamma}$ investigated, i.e. $0.1 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 300 \text{ s}^{-1}$. Such a trend can be described by an Ostwald-de Waele power law model, the viscosity η being given by $\eta = A \dot{\gamma}^{n-1}$, where n is the shear thinning exponent. The values of A and n the four solutions are gathered in Table.7.2. Only the HPAM200K solution exhibits a Newtonian behavior ($n = 1$). The shear viscosity is equal to 11 mPa.s whatever the shear rate applied. The others solutions are shear thinning, the viscosity decreases as a function of the shear rate. For the HPAM8M solutions, increasing the concentration promotes the shear thinning behavior. The n parameter is higher for the 50 ppm ($n=0.67$) than for the 250 ppm ($n=0.43$). The flow curves of the HPAM8M at 250 ppm and HPAM18M at 200 ppm are very similar even if the exponent n is slightly higher for HPAM8M (see Table 7.2). For the three shear thinning solutions, we did not observe the zero shear viscosity plateau. We performed linear rheology experiments showing that the relaxation time of these polymer solutions is greater than 10 s. The zero shear viscosity plateau is thus expected to be observed at shear rate lower than 0.1 s^{-1} . The rheometer is equipped with a normal stress transducer. No measurable normal stresses were found in the range of shear rates explored.

The wetting phase used to performed the biphasic experiments is dodecane. We add a

dye (Yellow 131SC from Keystone) in the dodecane to enhance the contrast between the two phases. This dye in the water phase ensuring a clear definition of the front between the two phases. The viscosity of the dodecane remains 1.3 mPa.s.

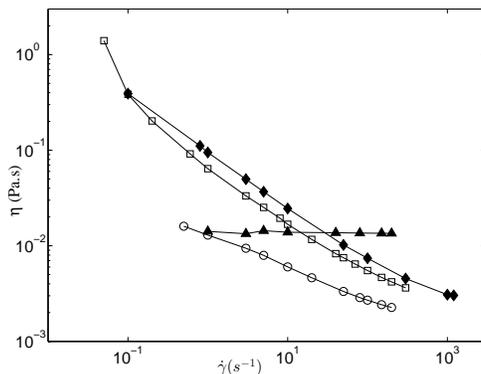


FIGURE 4.3 – Viscosity η as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$. Results obtained from start-up experiments under imposed shear rate for solutions of HPAM (\blacktriangle) HPAM200K : $c = 50000$ ppm, HPAM8M : $c = 50$ ppm (\circ) and $c = 250$ ppm (\square), HPAM18M : $c = 200$ ppm (\blacklozenge).

	A	n	β	δ (nm)
HPAM200K-50000 ppm	0.011	1	4.74×10^{-4}	474
HPAM8M-50 ppm	0.0133	0.67	2.9×10^{-4}	290
HPAM8M-250 ppm	0.097	0.43	4.58×10^{-5}	46
HPAM18M-200 ppm	0.0731	0.42	4.97×10^{-5}	50

TABLE 4.1 – Properties of the four aqueous HPAM solutions studied. The parameters A and n correspond to the best fits to the power law used to model the bulk flow curve presented in Fig.5.6 (SI units). The parameter β is coefficient appearing in the linear relation between slip velocity and shear stress, i.e. $v_s = \beta\sigma_w$ (values of β are expressed in $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$). Finally, δ is the estimated thickness of the depletion layer (see text).

4.2.2.2 Slip velocity measurement

We quantify the slippage contribution of the HPAM solutions used in drainage the slip velocity in a straight microchannel made-up with SU-8. The geometry is a large aspect ratio straight channel of height $h = 50 \mu\text{m}$, width $w = 500 \mu\text{m}$ and length $l = 4 \text{ cm}$, so that the shear stress at the wall is simply given by $\Delta P h / 2l$, where ΔP is the pressure drop between the inlet and the outlet.

The method consists in combining the particle image velocimetry and a continuous vertical scan to obtain with a good resolution the vertical position of the tracers, and thus the distance to the solid surface. The velocity of the tracers is directly measured through the

determination of their successive displacements by a particle tracking algorithm. Meanwhile, the fluorescent intensity is correlated to the z-position of the confocal plane. It is maximum when the confocal plane coincides with the exact location of the tracer. The velocity profiles is then obtained by combining the velocities of many tracers and their vertical position. By this technique we obtain velocity profiles that are extrapolated to the wall to get a measurement of the slip velocity v_s as a function of the wall shear stress. Full details about this experimental method can be found in a recent study of Cuenca *et al.* [3].

This method is used for the four HPAM solutions. The velocity profiles enable to access the viscosity of the solution. A good agreement is found with the one acquired by standard rheometry experiment.

For the four HPAM solutions, the slip velocity is found to be proportional to the wall shear-stress as shown in Fig. 4.4, *i.e.* $v_s = \beta \sigma_w$. The values of β for each solution are gathered in Table 7.2. When pH is greater than 4, SU-8 surface is negatively charged[131]. It is thus likely that HPAM molecules do not adsorb on SU-8. For non-adsorbing polymers, slip occurs because of the displacement of the polymer molecules away from the solid boundaries. This arises from steric, hydrodynamic, viscoelastic and chemical forces and constraints acting on the polymer phase immediately adjacent to the walls. This depletion effect is confined to a very narrow layer of thickness δ . The viscous drag associated with the flow inside this layer determines the macroscopic stress. We thus write $\eta_{dp} v_s / \delta = \sigma_w$. Assuming that η_{dp} is equal to the viscosity of the solvent, we calculate δ through, $\delta = \eta_{dp} \beta$ and reported the obtained values in Table 1. Note as a side remark that the linear relation between v and σ shows that δ does not depend upon the shear stress in the range of study. This suggests that the restoring and the inducing forces responsible for migration share the same dependence in shear stress. As expected, the δ values range between a few tenth of nanometers and few hundred of nanometers. They decrease as a function of the molecular weight of the polymers and for HPAM8M as a function of the polymer concentration. This last point can be easily understood. The restoring force for all the forces, which cause a depleted layer and thus an increase in concentration, is the osmotic pressure. As the bulk concentration increases, the depletion layer gets thinner because it is more difficult to create it with the large reverse osmotic force present. [2].

4.2.2.3 Wettability and surface tension

To measure the surface tension between the polymer solutions and the colored dodecane we used the pendant drop method. the surface tension γ equal to 25 mN/m for all the HPAM solutions used in this study.

We also measured the contact angle θ formed by a droplet of polymer solutions on a crosslinked SU-8 surface immersed in dodecane. We found that θ remained constant at 120° with a contact angle hysteresis of about 10° for four the solutions.

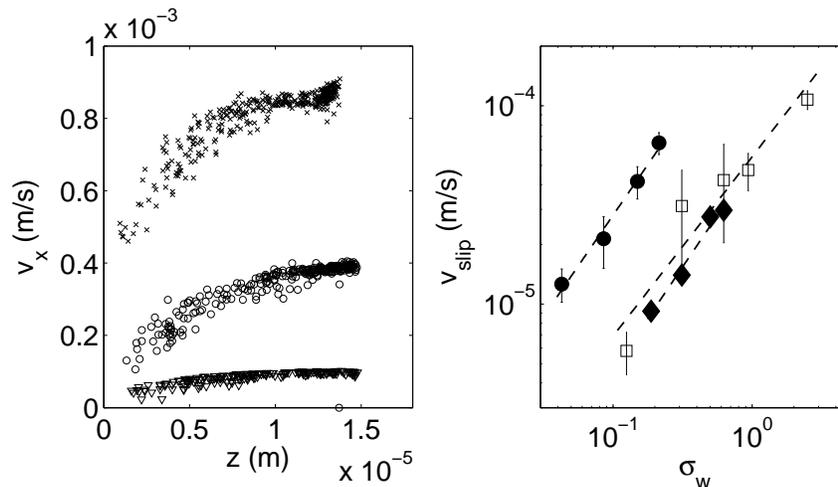


FIGURE 4.4 – (left) Examples of velocity profiles for HPAM8M at 250 ppm (from the bottom to the top $\sigma_w=0.31, 0.62, 0.937$ Pa). (right) Slip velocity as a function of the wall shear stress for HPAM8M-50 ppm (\circ) and 250 ppm (\square) and HPAM18M-200 ppm (\blacklozenge). These data are obtained using z -resolved micro-PIV. The dashed lines are the best linear fit to the data.

4.2.3 Experimental set-up

For the biphasic experiments, the micromodel is initially filled with the wetting fluid (colored dodecane). Then, the invading phase (HPAM solution) is injected at a fixed flow rate.

During the invasion, a sequence of pictures is recorded using a camera (JAI CM-200 GE) at a frequency $f = 25$ Hz with a 75 mm lens mounted on extension rings. Each picture has a resolution of 1600×1200 . A homogeneous backlight is placed below the chip to obtain high-quality images. The contrast is enhanced by the use of an optical filter adapted to the spectrum of the dissolved in. Thus, the invaded phase appears in black on the images recorded.

4.3 Biphasic flows

4.3.1 Experimental results

We focus in this part on the invasion pattern that could be observed when a polymer solution is forced to displace an immiscible and less viscous liquid which initially saturates the porous medium. Let us first describe qualitatively the experimental observations. For the various systems investigated, we observe a general scenario. At low flow rates, a very open structure grows and eventually reaches the outlet (see Fig. 4.5a and supplementary

movie[†]). Only a few menisci are seen to advance simultaneously in random directions. When increasing the flow rate, more menisci move simultaneously and the invading front is more and more compact, as shown in Fig. 4.5b. For the highest imposed flow rate the invading front is compact and the width of the invading front is roughly equal to a distance between two junction λ (see Fig. 4.5c and supplementary movie[†]). This scenario corresponds to the standard capillary fingering phenomenon occurring with Newtonian fluids and described in the introduction. The geometric capillary pressure heterogeneity is responsible for the fingering, and the viscous forces tend to regularize the fingering.

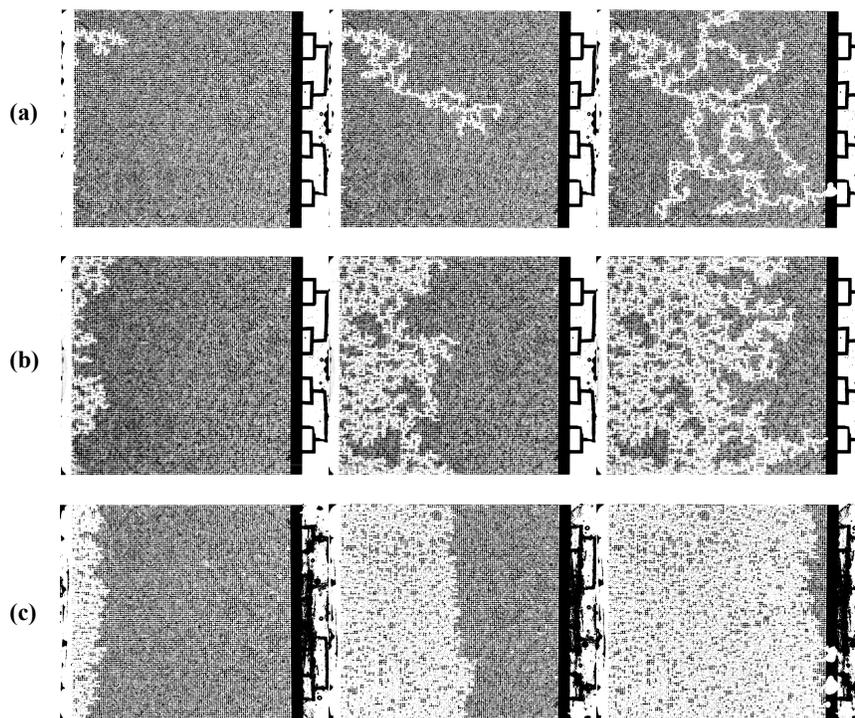


FIGURE 4.5 – Examples of image sequences taken during the drainage of the micromodel with a polymer solution at a fixed imposed flow rate Q taken at a time t after the beginning of the invasion (from the left to the right) : (a) $Q=5 \mu\text{L}/\text{h}$ $t = 250 \text{ s}$, 1278 s and 4226 s . (b) $Q=50 \mu\text{L}/\text{h}$ taken at $t = 31 \text{ s}$, 151 s and 309 s . (c) $Q=500 \mu\text{L}/\text{h}$ taken at $t = 7 \text{ s}$, 25 s and 44 s . The displaced fluid is dodecane (colored with a dye, seen in black on the images) and the invading fluid is the HPAM18M-200ppm solution (in white).

As soon as the injected fluid reached the outlet (i.e at the percolation time) the sweeping efficiency of the captured phase drops dramatically and the saturation remains almost constant after percolation. In the following we thus only focus on the flow of the invading phase in the micromodel up to the percolation and we aim at describing quantitatively the

0. [†] Electronic Supplementary Information (ESI) available : [Invasion movies of the drainage of the micromodel with a polymer solution corresponding to the data shown in Fig. 4.5(a) and Fig. 4.5(c)]. See DOI : 10.1039/b000000x/

capillary fingering regime with polymer solutions.

One feature of the drainage process is the size of the front ξ as the invading front is not sharp but exhibits a fingering instability. This size corresponds to the maximal length of the developed fingers i.e to the size of the trapped oil clusters. Assuming that the dimensions of these clusters do not depend upon the flow direction, and that they are isotropic, we link the number of invaded channel N_s to ξ by : $N/N_s = \xi/\lambda$. During the invasion process, the mean advancing velocity of the menisci is equal to $v_l = Q/N_s S$ where S is the channel cross section and Q the applied flow rate. Combining the two previous equations we get $v_l = Q\xi/NS\lambda$. The mean velocity v of an advancing meniscus in the stable front situation i.e in absence of fingering is given by Q/NS . We thus get :

$$v_l/v = \xi/\lambda \quad (4.1)$$

In the following, we will measure the size of the front ξ by measuring the local velocity of the advancing menisci v_l and by knowing the value of the applied flow rate Q .

Such a measurement is indeed more reproducible and offers better statistics than any measurement based on the invasion pattern at the percolation.

Note as a side remark that the value of the water flow rate Q in the device may be slightly different from the applied one at the beginning of the invasion process due to dead volumes in the injection zone. We thus decide to measure it directly during the experiments. A few steps of computation are needed to extract the debit from the images of the invasion. We measure the area A of the invading phase. It linearly increases for $t < t_p$ where t_p is the percolation time. The surface flow rate $q = dA/dt$ is measured. We checked systematically that q is close to Q/h where Q is the volume flow rate imposed by the syringe pump and h is the height of the microchannel. The typical deviation is about 5%.

In order to measure the velocity of the menisci, we determine through image analysis the time t_i at which a given node of the network labeled i is first occupied by the invading fluid. We also compute the time t'_{ij} at which the middle of the channel (ij) is reached by the invading fluid. At a time t_i , we deduce the paths followed by the invading phase by testing if the four possible paths to the neighboring nodes are filled. This allows us to find the node j from which the invading phase comes. This algorithm allows us to reconstruct the time-resolved menisci paths of the experiment. An example is shown in Fig. 5.7. Then the local meniscus velocity is computed as $v_{ji} = \lambda/2(t_i - t'_{ij})$, λ being the distance between two nodes. Occasionally and for high flow rates, $t_i = t'_{ij}$. The frame rate of the camera is chosen to minimize such events, which usually concerns only 1% of the menisci displacements.

The mean velocity is computed as $\langle v_l \rangle = \lambda/2 \sum (t_i - t'_{ij})$, the summation being made over all the menisci displacement found before the percolation time¹. Then, according to equation (4.1), the normalized effective front width $\tilde{\xi}$ is defined as $\tilde{\xi} = \xi\lambda = \langle v_l \rangle / v$, where $v = Q/Nwh$ is the mean velocity in the case of a stable front.

Fig. 4.7 displays an example of the measured width of the front $\tilde{\xi}$ as a function of the imposed velocity v . For velocities lower than 10^{-5} m/s, $\tilde{\xi} > 1$ and increases when decreasing the velocity further. This quantifies the fingering that occurs and which is illustrated in

1. This averaging is consistent with the definition displayed equation (4.23) and used in the simulations.

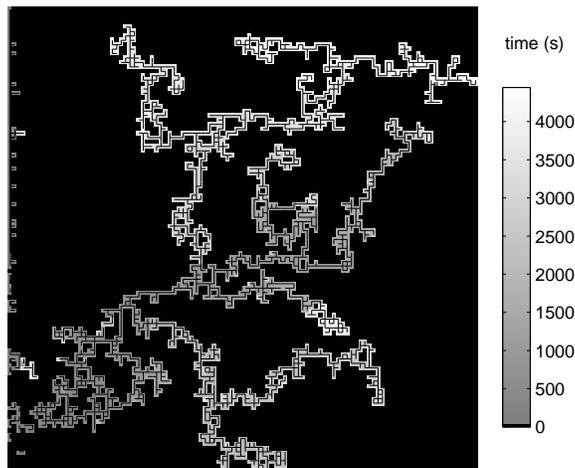


FIGURE 4.6 – Result of analysis obtained from an experiment carried out at $Q = 5 \mu\text{L}/\text{h}$. The color bar stands for the time at which the nodes have been invaded. The small lines indicate the path followed by the invading fluid.

Fig. 4.5. For velocities higher than 10^{-5} m/s, $\tilde{\xi} \simeq 1$; the flow occurs in all the channels simultaneously. Such a behavior is qualitatively general for all the system tested, and is modeled in the following. Note that, by definition, the front width is smaller than the size of the micromodel ($\tilde{\xi} < N$) and greater or equals to one.

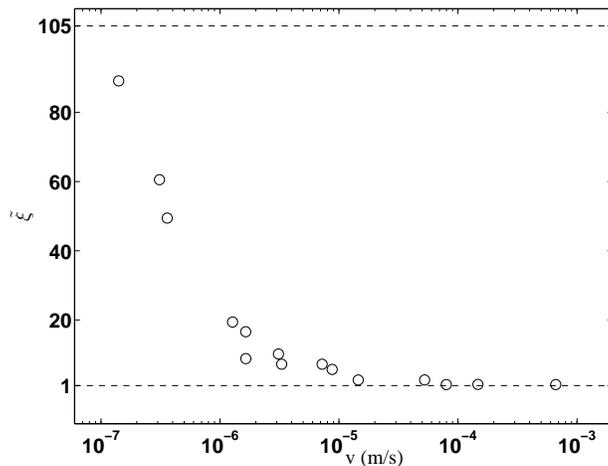


FIGURE 4.7 – Width of the front $\tilde{\xi} = v_l/v$ as a function of the imposed velocity v for the HPAM8M-50 ppm system. The two black dot lines represent the range of the measurement which by construction is between 1 and $N = 105$.

The next sections are organized as follow : we first adapt the mean field model that has been proposed and validated for Newtonian fluids[99] to shear-thinning fluids. We will also take into account slip at the wall. Then, we present some pore-network simulations, which

bring a validation of the mean field approach, before comparing the theoretical predictions with the experiments.

4.3.2 Theoretical analysis

Let us consider a shear thinning fluid, described by a power-law flow curve $\sigma = A\dot{\gamma}^n$, with $n < 1$. This fluid is forced to displace a less viscous fluid. In this situation, viscous fingering does not occur and pressure gradients in the displaced fluid could be neglected. This assumption is of course valid for high viscosity ratios, but still holds even for fluid of similar viscosities [99]. Due to capillary pressure heterogeneities and in the framework of the invasion-percolation mechanism, some fingers develop at low flow rates, as illustrated in the experimental images shown in Fig. 4.5 and schematically in Fig. 4.8. Upstream from these fingers, the pressure increases in the invading phase due to viscous flow. At a distance ξ , the pressure increment Δp_v could be estimated from the flow of a shear thinning fluid in a tube of radius R and of length ξ . As detailed in the previous section, polymers solutions exhibit some slippage at the wall. Taking into account the slip velocity measurements results (see Sect. 2.2.2), the slip velocity is for the investigated solutions a linear increasing function of the wall shear stress, $v_s = \beta\sigma_w$. In this situation, i.e. for a shear thinning solution in presence of wall slip, the relation between the mean velocity v_l and the pressure drop is [132]

$$v_l = \beta R \frac{\Delta p_v}{2\xi} + \frac{n}{3n+1} R^{1+1/n} \left[\frac{\Delta p_v}{2A\xi} \right]^{1/n}. \quad (4.2)$$

The characteristic length ξ of the fingers, which is the width of the rough invading front, could be defined as the distance below which the pressure increment overcomes the mean capillary pressure difference between the advancing fingers and the blocked menisci. For rather small size heterogeneities, this pressure difference should be proportional to the standard deviation ϵp_c of the capillary pressure distribution. Introducing the surface tension γ , the advancing contact angle θ , a (unknown) numeric constant k , and considering the case of circular tubes of mean radius R , this pressure difference could be written as

$$\Delta p_v = k\epsilon 2\gamma |\cos \theta| / R. \quad (4.3)$$

Equations (4.2) and (4.3) thus lead to a relation between the mean velocities in the advancing fingers v_l and the width of the front ξ . It should be emphasized that v_l is not directly controlled experimentally, where only the total flow rate Q (or equivalently the inlet pressure) is fixed. When fingering occurs, the menisci velocity v_l is higher than the velocity given by the debit $v = Q/N\pi R^2$ which would be that of a stable front, N being the number of parallel channels. Let us introduce as control parameter a capillary number, based on the flow rate, and adapted to the flow considered. Keeping the general definition of the capillary number as the appropriate ratio between viscous forces and capillary ones, we reach for a circular cross section the following expression :

$$\text{Ca} = \left(\frac{3n+1}{n} \right)^n \frac{\lambda A v^n}{\gamma |\cos \theta| R^n}, \quad (4.4)$$

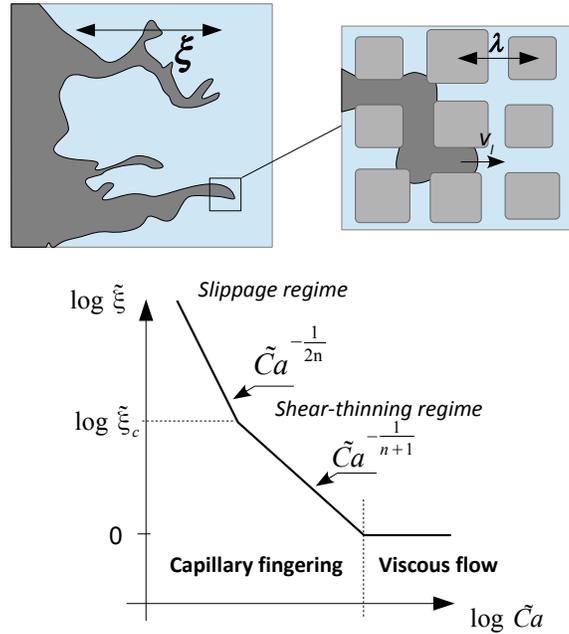


FIGURE 4.8 – Top : Scheme of the fingering pattern. Bottom : Summary of the three expected regimes of invasion with a polymer solution.

where $v = Q/N\pi R^2$. The viscous force is calculated in between two nodes of the network separated by a distance λ . Since only capillary pressure differences are relevant, it is tempting to normalize the capillary number by the relative standard deviation of the capillary pressure, in order to account for pore size heterogeneities. We thus define a more adapted capillary number $\tilde{Ca} = Ca/\epsilon$, which is used thereafter.

In order to close the problem, one needs an additional relation between the mean velocity v_l and the width of the front ξ . As detailed in the previous section, volume conservation allows to relate the front width to the ratio of the local velocities to the flow rate, as displayed in equation (4.1). Combining equations (4.1), (4.2) and (4.3) and replacing the velocity by the capillary number, one easily derives the following prediction :

$$\tilde{Ca}^{1/n} = \frac{\tilde{\beta}k}{\tilde{\xi}^2} + \frac{k^{1/n}}{\tilde{\xi}^{1+1/n}} \quad (4.5)$$

where

$$\tilde{\beta} = \frac{3n+1}{n} \frac{\beta\lambda^{-1+1/n}A^{1/n}}{R(\epsilon\gamma|\cos\theta|)^{-1+1/n}} \quad (4.6)$$

is a reduced slippage coefficient, and where $\tilde{\xi} = \xi/\lambda$ is the dimensionless front width. The first term of the right hand side of equation (4.5) corresponds to the slippage effect, whereas the second term deals with viscous forces.

For Newtonian fluids ($n = 1$), both contributions display the same scaling, and $\tilde{\xi} = \left[(1 + \tilde{\beta}) k / \tilde{\text{Ca}} \right]^{1/2}$. As a side remark, we note that slippage acts as a reduction of the viscosity. It promotes larger ξ values and enhances capillary fingering.

In the non Newtonian fluid situation ($n < 1$), slippage and viscous forces contribute differently to the capillary number value. Two limiting regimes are expected. For low values of $\tilde{\xi}$, i.e when $\tilde{\xi} \ll \tilde{\xi}_c = k \tilde{\beta}^{n/(1-n)}$, viscous forces dominate slippage effect. In this regime, the front width is given by

$$\tilde{\xi} = \left(\frac{k}{\tilde{\text{Ca}}} \right)^{\frac{1}{n+1}}. \quad (4.7)$$

Such a relation should hold as soon as $\xi > \lambda$. For higher $\tilde{\text{Ca}}$, $v_l \simeq v$ and $\xi \simeq \lambda$, i.e. the front is stable.

For higher values of ξ , i.e $\tilde{\xi} \gg \tilde{\xi}_c$, the slippage contribution to the flow is dominant. The corresponding asymptotic regime is given by

$$\tilde{\xi} = \frac{\sqrt{\tilde{\beta}k}}{\tilde{\text{Ca}}^{1/2n}}. \quad (4.8)$$

Note that the cross over between the two regimes depends upon the size of the throats R since $\tilde{\beta} \propto 1/R$. The smaller the pore sizes the smaller $\tilde{\xi}_c$, which promotes the role of slippage. If $\tilde{\xi}_c < 1$, the shear-thinning capillary fingering regime, equation (4.7), disappears.

The three different expected regimes are summarized in Fig. 4.8. From high to low $\tilde{\text{Ca}}$, one expect a stable front ($\xi = \lambda$), then a shear-thinning capillary fingering regime where the front width is given by equation (4.7), and finally a slippage dominated fingering where $\xi \propto \tilde{\text{Ca}}^{-1/2n}$.

To conclude this section, let us underline two points. The above relations have been established for a network of circular tubes. However, they do not depend on the shape of the cross-section, provided that one modifies accordingly the capillary number definition and the wall shear stress expression. The particular case of rectangular cross-section is presented in appendix A.

The above analysis leads to quantitative predictions up to an unknown factor k , which should not depend on the pressure/flow rate relation of the invading fluid. It extends the approach of reference [99] dedicated to Newtonian fluids which has been experimentally and numerically validated. In the following, we will compare this analysis to experimental results and a precise value of k is thus required. In order to get it we report in the following the results of pore network simulations. Such simulations will also allow us to remove the mean field approximation and to check the equations derived above in an oversimplified geometry of the fingering pattern.

4.3.3 Pore Network Simulations

We limit ourselves to solve the shear-thinning problem using a dynamic pore network model. Our aim is here to calculate the constant k introduced equation (4.3) and to check

the validity of the mean field approach. The constant k should not affect by the rheological behavior of the liquid and we expect it to be the same for a Newtonian fluid in presence or in absence of slip or for a shear-thinning one in presence or in absence of slip.

In these simulations, for the sake of simplicity, the porous domain is idealized as a network of straight tubes of radii $r_{ij}R$, which are set randomly using a log-normal distribution of relative standard deviation $\epsilon R/2$ and of mean value R , without any spatial correlations. As noticed previously, this choice will not affect the value of k , since the shape of the cross-section is taken into account in the definition of the genuine capillary number \tilde{Ca} . Similarly to the experiments, the network consists in a square lattice of $N \times N$ channels. The main assumption of the modeling rely on the fact that the volume of the junctions between channels is neglected, allowing to write conservation law at node i simply by

$$\sum_j q_{ij} = 0, \quad (4.9)$$

where the summation is taken on the neighboring nodes, and where q_{ij} is the (signed) flow rate from i to j . In the monophasic case and for a shear thinning fluids described by a power-law constitutive law $\sigma = A\dot{\gamma}^n$, the pressure-flow rate relation in a tube of radius R and length λ is given by

$$q_{ij} = \text{sign}(p_i - p_j) \frac{\pi n}{3n + 1} R^{3+1/n} \left(\frac{|p_i - p_j|}{2A\lambda} \right)^{1/n}. \quad (4.10)$$

From now on, we switch to non-dimensional quantities, defined by $\tilde{p} = pR/(2\gamma|\cos\theta|)$, $\tilde{r}_{ij} = R_{ij}/R$, and

$$\tilde{q} = \frac{(3n + 1) \lambda^{1/n} A^{1/n}}{\pi n (\gamma|\cos\theta|)^{1/n} R^3} q, \quad (4.11)$$

so that equation (4.10) is rewritten as :

$$\tilde{q}_{ij} = \text{sign}(\tilde{p}_i - \tilde{p}_j) r_{ij}^{3+1/n} |\tilde{p}_i - \tilde{p}_j|^{1/n} \quad (4.12)$$

In the biphasic case, one needs to account for the capillary pressure $2\gamma/R$ if a meniscus is located inside the channel. For a sake of simplicity, we only consider the case of a displaced fluid exhibiting a similar shear-thinning flow curve $\sigma = A\dot{\gamma}^n/M$ (M being the viscosity ratio, fixed to 100 in all the simulations reported here). For a channel containing a meniscus, and assuming that node i is occupied by the invading fluid, and node j by the displaced one, we reach the following expression for the flow rate :

$$\tilde{q}_{ij} = \frac{\nu_{ij}}{x_{ij} + (1 - x_{ij})/M} r_{ij}^{3+1/n} \left(\tilde{p}_i - \tilde{p}_j - \frac{1}{\tilde{r}_{ij}} \right)^{1/n}, \quad (4.13)$$

where x_{ij} represent the position of the meniscus inside the tube ($x_{ij} = 0$ at node i and $x_{ij} = 1$ at node j). In order to account for contact angle hysteresis and geometric variation of the tube radius at a junction, we prevent the menisci to recede by setting $\nu_{ij} = 0$ if

$\tilde{p}_i - \tilde{p}_j < 1/r_{ij}$, and $\nu_{ij} = 1$ otherwise. Note that equation (4.13) is written for the drainage case ($\cos \theta < 0$); in imbibition, the sign of the last term of the equation would be positive.

For a given phase distribution and menisci location in the network, equations (4.9) and (4.13) form a complete system of non-linear equations. The outlet pressure is fixed at zero, and the inlet pressure is homogeneous but kept as an unknown parameter. The global flow rate $\tilde{Q} = \sum \tilde{q}_{ij} = (\epsilon \tilde{C}a)^{1/n}$ (the summation being made over the inlet nodes) is fixed and is the main entry parameter of the simulation. Details of the numerical resolution are given in Appendix B. Once a solution is found, the menisci position x_{ij} are updated at each time step according to the local flow rate and the chosen time step. At the percolation, once a meniscus reaches an outlet node, the simulation is stopped.

Simulations are conducted for various flow rates and three different values of the shear-thinning exponent n . At each run, a new random network is generated. As shown in figure 4.9 (b), the simulations lead to invasion patterns which are very similar to those obtained experimentally (fig.4.9 (a)). A very open structure is created at low capillary numbers, where a single meniscus advances at a time. A higher $\tilde{C}a$, several menisci advances simultaneously, and a more compact front is formed.

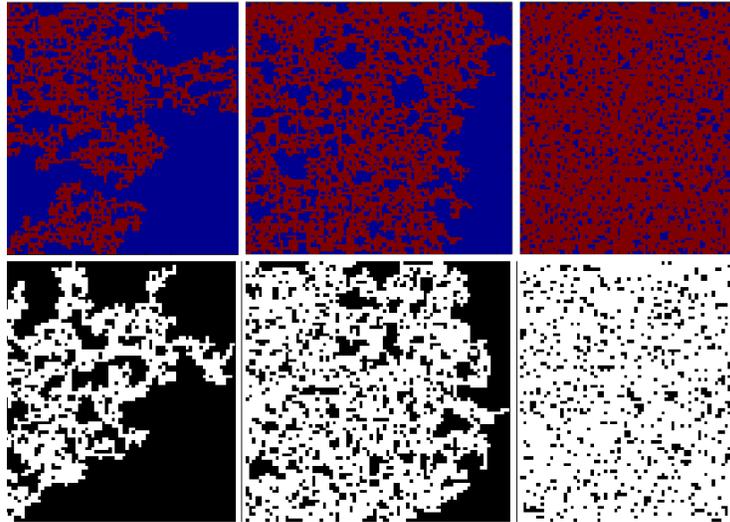


FIGURE 4.9 – Screenshots of the invasion pattern front at the percolation time. (a) Experimental pattern obtained with HPAM8M-50 ppm. From the left to the right : $\tilde{C}a = 2.2 \times 10^{-4}$, 2.08×10^{-3} , 8×10^{-2} . (b) Pattern obtained through simulations. From the left to the right : $\tilde{C}a = 10^{-4}$, 3.16×10^{-3} , 10^{-1} . The simulations parameters are $n = 0.75$, $N = 80$, and $\epsilon = 0.1$.

We aim with these simulations at verifying the theoretical analysis presented in the previous section. We thus compute the front width as a function of $\tilde{C}a$. Rather than analyzing the images to obtain an estimation of the front width, we chose to adopt a more precise though indirect definition. The front width $\tilde{\xi} = \xi/\lambda$, is defined according to equation (4.1) by the ratio of the mean menisci velocity $\langle v_l \rangle$ to the mean velocity in the absence

of fingering v (see appendix B for more details on this measurement).

The results are presented in Fig. 4.10. As predicted in the theoretical section, all the systems investigated ($n = 0.5, 0.75$ and 1) exhibit two regimes : $\tilde{\xi} \simeq 1$ at high \tilde{Ca} , and a rather sharp capillary fingering at low \tilde{Ca} , where the front width is rather well accounted by the scaling law $\tilde{\xi} \sim \tilde{Ca}^{-1/(n+1)}$. The transition between these two regimes is rather large and occurs over about decade in \tilde{Ca} , but only concerns small values of $\tilde{\xi}$.

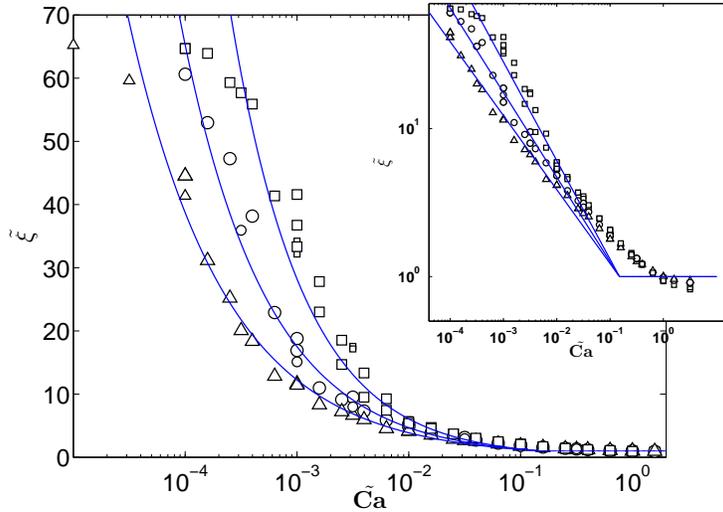


FIGURE 4.10 – Width of the invading front as a function of the capillary number, obtained by the pore-network simulations. Parameters of the simulation are $N = 80$, $\epsilon = 0.1$. Triangles : $n = 1$, circles : $n = 0.75$, squares $n = 0.5$. The solid lines represent the model predictions in the capillary regimes for shear-thinning fluids : $\tilde{\xi} = \left(k/\tilde{Ca}\right)^{-1/(n+1)}$, with $k = 0.15$. Note that the highest values of $\tilde{\xi}$ are closed to the network size, and thus deviate from the model due to finite size effects.

As shown in Fig. 4.10, the model predictions describe well the data with a single value of $k = 0.15$ for all the three shear-thinning exponents tested. This indicates that despite the oversimplified geometry considered in the modeling and the mean field approximation, the approach is sufficient to obtain a quantitative prediction.

The value of $k = 0.15$ differs slightly from the one some of us reported in reference [99] for Newtonian fluids, where it was lower. This difference is coming from the fact that in [99], we used a cruder version of the dynamic PNM used here. In particular in [99], we did not fully resolve the time-dependent problem but used an effective time step corresponding to a mean field approximation on the menisci velocities.

The discrepancies observed between the mean field theoretical predictions and the results from the modelling occur for large and low values of ξ . They are thus due to finite size effects. The mean field model does not capture the drainage process in the transition zone : ie when the size of the finger is of the order of the network size (large value of ξ) and when the size of the finger is of the order of a few junctions. In both cases, the details

of the pressure field have to be taken into account in order to describe precisely the flow. We recall that in our analysis we proceed with a strong hypothesis by assuming that the oil pressure is homogeneous.

Finally, we have also tested with these simulations the effect of pore size heterogeneity, by varying the value of the capillary relative standard deviation ϵ . For $\epsilon \leq 0.25$, there is no effect of ϵ , meaning that the effects of small heterogeneities is well accounted by the adapted capillary number \tilde{Ca} .

4.3.4 Comparison between experimental results and models

Fig. 4.11 displays all the experimental results. For all the 4 solutions, there is a sharp increase of $\tilde{\xi}$ when decreasing the capillary number below a given value. Similarly to the model and to the simulation, the fingering is much stronger for a shear-thinning fluid than for a Newtonian one at a given \tilde{Ca} . The smallest the shear-thinning exponent, the largest the front width. In Fig. 4.11 are also plotted the model prediction, i.e. the solution of equation 4.5. The prediction are in a rather good agreement with the experimental data. The deviations might come from the uncertainty on the rheological and slippage properties of the solution. Let us recall that there is no adjustable parameters, since the single unknown coefficient k has been determined by the simulations and is fixed here at 0.15.

It is interesting to comment the respective role of slippage and of viscous flow in the capillary fingering regime. Our analysis indeed predicts two regimes, a slippage dominated one above when the front width is greater than ξ_c and a shear-thinning one. Fig. 4.11 also displays the model prediction without slippage. For HPAM18M and HPAM8M-250ppm solutions, the model prediction without slippage fails to describe the experimental data and underpredict significantly the front width. This is consistent with the fact that estimated values of $\tilde{\xi}_c$ are 3.6 and 5.7, respectively. For the HPAM8M-50 ppm solution, $\tilde{\xi}_c \simeq 48$ and thus the slippage contribution is less important, but however not negligible, as shown in Fig 4.11. The model prediction in the Newtonian case without slippage is also in good agreement with previously reported results. Finally, note that the Newtonian HPAM solution (HPAM200k) is much better describe when considering the slippage.

We can conclude that the experiments confirm the model proposed in this work which enables the prediction the capillary fingering in presence of both shear-thinning viscous forces and slippage. An important consequence is the fact the shear thinning exponent has no impact on the critical \tilde{Ca} below which fingering occurs, but as a rather important impact on the amplitude of this fingering.

4.4 Conclusion

We have analyzed both experimentally and numerically the invasion of a channel network by viscous and non wetting dilute polymer solutions. The width of the diffuse front which developed due to the capillary fingering phenomenon is measured and analyzed as a function of the capillary number. The results are compared to a simple mean-field model

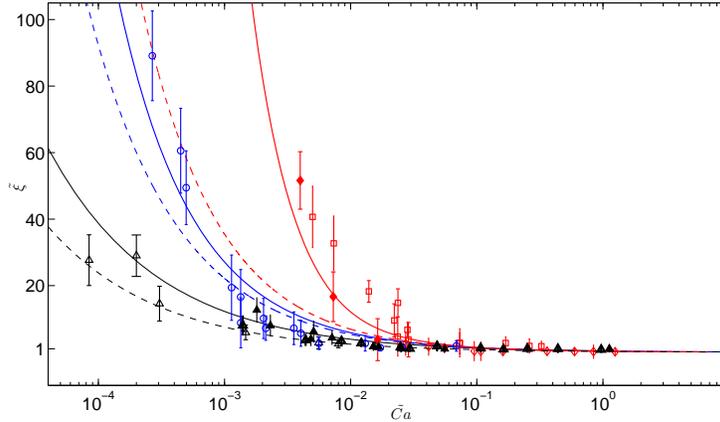


FIGURE 4.11 – Front width $\tilde{\xi}$ as a function of \tilde{Ca} for solutions of HPAM200K-50000 ppm (\blacktriangle , $n = 1$), HPAM8M-50 ppm (\circ , $n = 0.67$), HPAM8M-250 ppm (\square , $n = 0.43$), HPAM18M-200 ppm (\blacklozenge , $n = 0.42$). Data corresponding to simple fluids (for which slippage is negligible) and reported in reference [99] are also plotted (\triangle). Model predictions without slippage are displayed in dashed lines (from the left to the right, $n = 1, 0.69$ and 0.43). The solid lines represent the model predictions with slippage, as displayed in equation (4.5). From the left to the right, they are calculated using the system parameters listed in Table 1 of HPAM200K-50000 ppm, HPAM8M-50 ppm and HPAM8M-250 ppm systems. Since the predictions for the HPAM18M-50 ppm system are very close to the HPAM8M-250 ppm one, we omit them for a sake of clarity.

which accounts for two distinct common properties of polymer solutions : shear-thinning and slippage at the wall. The three approaches are in good quantitative agreement, up to an unknown prefactor in the mean field model that is obtained consistently from the simulations and the experiments. In absence of slippage, the onset of the capillary fingering is independent of the shear-thinning exponent, providing that one defines the capillary number accordingly. Then, at lower capillary numbers, the width of the invading front is greater for a shear-thinning fluid than for a Newtonian one, and follows $\xi \propto \tilde{Ca}^{-1/(n+1)}$. This conclusion might have some consequences in the field of enhanced oil recovery. Although the more viscous the better, because of the strong dependency on the capillary number, an even better efficiency should also be reached by reducing the shear-thinning behavior of the polymer solutions. Slippage effects are dominant at low Ca for shear thinning solutions, in case of a fixed depletion layer. Since slippage reduces the viscous pressure drop at a given flow rate, it also increases significantly the width of the front. It should be emphasized that independently on shear-thinning effects, slippage consequences are very important when considering low permeability porous media, since their contribution to the flow involves the ratio of the thickness of the depletion layer (which is usually in the range 50-500 nm) to the pore size. Even in the micromodels used in this work where the channel size is a few tens of micrometers, slippage contribution to the fingering process is found to be dominant for very high molecular weight solutions. It would thus be interesting in

the future to test other slippage conditions, such as adsorbing surfaces. Extensions of this work should also deal with the consequences of elasticity of the polymer solutions which are known to become significant at higher concentrations than the one tested in this work.

4.5 Appendix A : Model derivation for a rectangular cross-section

In section 4.3.2, we derive a mean field model in a channel network of circular cross sections. Since in the experiments, the cross-section is rectangular, we detail below the adaptation of the model to this geometry. Using expressions of the mean wall shear stress and of the pressure-flow rate relations available in the literature[132], the mean velocity could be expressed as

$$v_l = \beta\sigma_w + \frac{1}{4(b^* + a^*/n)} \left(\frac{wh}{w+h} \right) \left(\frac{\sigma_w}{A} \right)^{1/n} \quad (4.14)$$

where

$$\sigma_w = \frac{wh}{w+h} \frac{\Delta p_v}{2\xi} \quad (4.15)$$

is the mean wall shear stress, and where a^* and b^* are geometric constants that depends on the aspect ratio of the cross section. For the channels used in this work, $a^* = 0.22$ and $b^* = 0.69$.

The meniscus curvature being given in a rectangular channel by $\cos\theta(1/h + 1/w)$, equation (4.3) is replaced by

$$\Delta p_v = k\epsilon\gamma |\cos\theta| \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{w} \right) \quad (4.16)$$

Redefining the capillary number as

$$\tilde{Ca} = \frac{2A\lambda [4v(b^* + a^*/n)(1/h + 1/w)]^n}{\epsilon\gamma |\cos\theta|}, \quad (4.17)$$

equation (4.5) is kept unchanged provided that the reduced slippage coefficient $\tilde{\beta}$ defined equation (4.6) is changed to

$$\tilde{\beta} = 2^{1+1/n} \left(b^* + \frac{a^*}{n} \right) \frac{\beta\lambda^{-1+1/n} A^{1/n}}{(\epsilon\gamma |\cos\theta|)^{-1+1/n}} \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{w} \right). \quad (4.18)$$

Thus, using the above expressions for \tilde{Ca} and $\tilde{\beta}$, the model presented could be also used for a rectangular cross-section. One could anticipate that it would also apply for an arbitrary cross-section, provided that one calculates the appropriate numerical constants appearing in the renormalization.

4.6 Appendix B : Simulations details

Let us describe precisely the numerical procedure used for the simulations.

One needs to solve at each time step the system of non-linear equations formed by equations (4.9) and (4.13), combined with boundary conditions that are uniform pressure at the inlet and outlet nodes, and a fixed flow rate. The precise description of the pressure flow rate relation in the presence of a meniscus - equation (4.13) - is position dependent and thus requires rather small time steps. In order to reduce computing time, we use a rather crude approximation consisting in fixing $x_{ij} = 1$ when $x_{ij} > 0$ in equation (4.13), so that the meniscus velocity under a fixed pressure drop does not depend on its position. This approximation does not lead to significant deviations provided that the network is large. With this approximation, one may rewrite equations 4.12 and 4.13 in a more general form. Using the phase occupation ϕ_i set to 1 if node i is occupied by the invading fluid, and equals to 0 otherwise, the flow rate is given by

$$\tilde{q}_{ij} = r_{ij}^{3+1/n} m_{ij} b_{ij} \left| \tilde{p}_i - \tilde{p}_j - \frac{\phi_i - \phi_j}{r_{ij}} \right|^{1/n} \quad (4.19)$$

where m represent the effective mobility (1 or M) and b the sense of the flow, i.e. -1, 1, or 0. The last case corresponds to receding menisci, which are blocked. They are defined by the two following expressions :

$$b_{ij} = \frac{\text{sign} \left(\tilde{p}_i - \tilde{p}_j - \frac{\phi_i - \phi_j}{r_{ij}} \right) + \phi_i - \phi_j}{1 + |\phi_i - \phi_j|} \quad (4.20)$$

$$m_{ij} = M + (1 - M) \min(\phi_i, \phi_j) \quad (4.21)$$

All the node located at the inlet are fixed at a pressure p_e , the outlet pressure is fixed at 0. For a given p_e , the system is solved using the trust-region dogleg method implemented in matlab, with an precision of 10^{-4} . We aim at describing experiments where the global flow rate is imposed. We thus use another optimization loop to find the appropriate inlet pressure p_e that leads to the required global flow rate $\tilde{Q} = \sum \tilde{q}_{ij} = \left(\epsilon \tilde{C} a \right)^{1/n}$, which is the main entry parameter of the simulation.

When solving directly the system of equations (4.9), numerical difficulties arise because of the singularity of the pressure/flow rate relations displayed equation (4.19) when a meniscus is present and when the pressure drop is close to the local capillary pressure. To overcome this issue, we use a small trick consisting in fixing a priori which of the menisci are blocked and which are mobile, thanks to the pressure field obtained in the previous time step. The matlab solver is thus used with differentiable equations, and importantly for computing time issues with an analytical Jacobian matrix. Another optimization loop is added to find the blocked and unblocked menisci. After each solving attempt, the blocked menisci having a capillary pressure smaller than the pressure drop are unblocked whereas the receding menisci are blocked for the next attempt. We observe systematically a rapid convergence to a compatible solution within a few attempts.

Once a solution is found for a given phase occupation, all the menisci are moved according to the local flow rates, ie. :

$$x_{ij}(t_{k+1}) = x_{ij}(t_k) + (t_{k+1} - t_k) \frac{\tilde{q}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (4.22)$$

The time step is not fixed, and is determined at each step to be the minimum time step after which one of the menisci has reached the next node of the network. For the meniscus that has reached a node, three new menisci are created in the neighboring channels, and their position x is fixed to 0. Occasionally, one or more of these new menisci entrapped some fluid of the displaced phase, either in a cluster of several nodes, either in between two neighboring nodes. In the last case, it means that two opposite menisci are present in the same channel : we set the mobility m_{ij} of this channel to 0, definitely. If a much larger cluster is formed, the latter is isolated from the rest of the network because of the non-receding criterion imposed on the menisci through the factors b_{ij} .

The front width $\tilde{\xi} = \xi/\lambda$, is defined according to equation (4.1) by the ratio of the mean menisci velocity $\langle v_l \rangle$ to the mean velocity in the absence of fingering v . More precisely, it is computed through a time average of the velocities of the moving menisci, normalized by the applied flow rates, i.e. :

$$\tilde{\xi} = \frac{\langle v_l \rangle}{v} = \frac{1}{\tilde{Q}T} \int_0^T dt \sum_{\substack{\phi_i \neq \phi_j \\ b_{ij} \neq 0}} \frac{|\tilde{q}_{ij}|}{r_{ij}^2}. \quad (4.23)$$

We have checked that the results are not very sensitive to the exact definition of $\tilde{\xi}$, e.g. when the time average is switched to an ensemble average.

4.7 Conclusion générale

Nous venons de présenter les résultats concernant des expériences de drainage en micromodèles poreux par des solutions aqueuses de HPAM diluées. Grâce à la mesure de la vitesse locale des ménisques nous avons étudié l'évolution de la taille du front ξ en fonction du nombre capillaire \tilde{Ca} . Nos expériences ont montré que la rhéofluidification promeut la digitation. Les conséquences du glissement peuvent quant à elles être dramatiques dans les milieux à faible perméabilité puisque ce sont les forces visqueuses qui permettent la mobilisation d'huile.

L'idéal serait donc d'injecter un polymère de haute masse molaire, visqueux à basse concentration et qui ne glisse pas. Or, il paraît très compliqué de contrôler le glissement surtout dans le milieu naturel.

Toutes ces expériences ont été menées avec des solutions de HPAM diluées ne développant pas de contraintes normales dans la gamme de taux de cisaillement investiguée. Il serait intéressant de mener des expériences semblables avec des solutions de polymères

concentrées élastiques. Reste que la viscosité de ces solutions augmente sensiblement avec la concentration. En l'état, on ne pourrait pas sonder le régime capillaire, même au plus faibles débits imposés. Une telle étude demande donc un effort d'optimisation de la géométrie du micromodèle.

Il faut aussi se rappeler que les taux de cisaillement subit par le fluide à l'échelle du puit sont faibles. Notre étude a montré que même à haute concentration ($c > 3000$ ppm), le nombre de Weissenberg est faible à bas taux de cisaillement ($\dot{\gamma} \simeq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

De bons candidats au drainage pourraient être les solutions de micelles géantes vendues par Solvay, notamment pour la fracturation hydraulique. Ces matériaux sont visqueux et abaissent la tension de surface. Une étude de Kumar *et al.* [10] a montré que les temps de relaxation dans ces systèmes étaient gigantesques ($> 10^3$ s) laissant présager d'une grande élasticité.

Reste que les conséquences de la turbulence élastique, même dans des géométries simples, font encore débat dans la littérature. La suite de ce manuscrit consiste donc à mieux comprendre les effets de la turbulence élastique dans des géométries courbes (chapitre 5) puis rectilignes (chapitre 6). Il s'agit enfin de mesurer les effets dans des géométries plus complexes (chapitre 7).

Chapitre 5

Rhéologie de solutions de micelles géantes en géométrie courbée

Résumé

Ce chapitre présente l'étude de la rhéologie de deux solutions de tensioactifs zwitterioniques dont la longueur de la chaîne carbonée sur la partie hydrophobe varie (20 et 22 carbones). Ces molécules sont susceptibles de s'agencer en micelles géantes.

Nous présentons d'abord les résultats relatifs à des solutions issues du tensioactif ayant la chaîne carbonée la plus courte. La courbe d'écoulement d'une telle solution dans l'eau distillée présente **un plateau de cisaillement qui s'amorce à des taux de cisaillement très faibles** ($\dot{\gamma} \simeq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Une étude visant à cerner **le rôle de la salinité** sur la rhéologie de ces solutions est réalisée. Nous montrons que **l'apport de sel monovalent (NaCl) n'a que très peu d'effet sur la viscosité** de ces solutions. En revanche, **il existe une concentration critique en sel au-delà de laquelle les contraintes normales chutent drastiquement**.

Dans un second temps, on s'intéresse à la **caractérisation de la rhéologie de solutions de micelles géantes très élastiques** issues de tensioactif ayant la chaîne carbonée la plus longue. A première vue, la courbe d'écoulement présente deux branches quasi-newtoniennes séparées par un plateau de contrainte. Une expérience de rhéo-optique a permis de montrer que **ce système s'écarte du scénario de shear-banding "classique"**. La phase induite de micelles est présente dans l'entrefer quel que soit le taux de cisaillement imposé. Grâce à l'expérience de vélocimétrie ultra-sonore (USV), nous avons obtenu les profils de vitesse sur l'épaisseur de l'entrefer et avons montré que **le champ de vitesse fluctue dans le temps et dans l'espace** quel que soit le taux de cisaillement imposé.

Nous proposons un **traitement statistique des grandeurs mesurées** ($\sigma, \dot{\gamma}, v$) à travers le calcul de fonctions densités spectrales de puissance (PSD). Ces quantités décroissent en loi de puissance en fonction de la fréquence avec des exposants variant de -1 à -3. Ces exposants présentent une dépendance spatiale témoignant d'un écoulement élastiquement turbulent.

Dans les deux chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à des solutions de polymère de hautes masses molaires. Des travaux [133] ont montré que sous forts cisaillements, les chaînes de polymère sont susceptibles de se casser. Une conséquence directe est alors une diminution de la viscosité de la solution. Aussi, les solutions de polymère comme les HPAM se révèlent être très sensibles à la salinité. Nous l'avons montré dans le chapitre 2.

Les solutions de micelles géantes constituent une alternative aux solutions de polymère dans le cadre de la récupération assistée des hydrocarbures. En effet, outre leurs propriétés d'abaisseurs de tension de surface, ces matériaux constituent une autre famille de fluides viscoélastiques. Nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, ces objets sont susceptibles de se casser puis de se recombinaison sous cisaillement tout en ayant des propriétés élastiques.

Les solutions que nous présentons dans ce chapitre sont des solutions de tensioactifs zwitterioniques. Le surfactant est l'ercylyle betaine. Il possède une longue chaîne carbonée (18 ou 22 dans notre étude) et une tête hydrophile doublement chargée (Fig.5.1). La concentration micellaire critique de ces surfactants est extrêmement basse. Dans la gamme de concentration à laquelle nous travaillons, les molécules de surfactant sont susceptibles de former des micelles géantes.

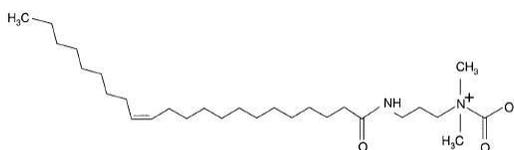


FIGURE 5.1 – Formule chimique de l'EDAB ayant 22 carbones sur la chaîne alkyle hydrophobe.

Nous avons étudié deux types de formulations issues de l'EDAB, par la suite nous les notons *A* et *B*. Elles se composent principalement de surfactants dont la queue hydrophobe contient 18 et 22 carbones dans des concentrations différentes. La composition exacte de ces solutions reste confidentielle.

5.1 Rhéologie volumique de la solution de surfactant A

5.1.1 Préparation des solutions

Toutes les solutions sont préparées à partir d'une formulation commerciale contenant principalement de l'isopropanol, du sel et du surfactant. Le même protocole a systématiquement été suivi pour préparer les solutions de façon reproductible. La masse issue de la formulation commerciale est pipetée et versée dans le solvant. Dans le cas où c'est une saumure, le sel est dissout au préalable. Si la solution doit contenir des latex fluorescents

(pour les expériences de vélocimétrie) les latex sont également ajoutés avant l'actif pour assurer une dispersion homogène. Le mélange est alors fortement cisailé à l'ultraturax jusqu'à ce que le mélange ait une teinte "homogène". Le contenant est enfin placé dans une étuve à 80 °C pendant 12 heures.

5.1.2 Rhéologie non-linéaire des solutions de bétaines

Nous avons caractérisé la rhéologie de la solution de surfactant A à 1%(wt) d'actifs. La figure 5.2 présente la courbe d'écoulement obtenue de mesures faites au rhéomètre cône-plan à contrainte imposée et cisaillement imposé. Nous avons également réalisé des mesures à cisaillement imposé en cellule de Couette.

Quelle que soit la géométrie ou le paramètre imposé au rhéomètre ($\dot{\gamma}$ ou σ), les résultats sont tous regroupés sur une même courbe d'écoulement. On observe un plateau de contrainte qui s'étend de 10^{-2} s^{-1} jusqu'à environ 80 s^{-1} . Pour les plus grands taux de cisaillement, on observe une branche quasi-newtonienne. Le plateau de contrainte semble s'amorcer aux plus faibles $\dot{\gamma}$ sondés. En raisonnant dans le cadre d'un système de micelles géantes classiques, on peut imaginer que la première branche visqueuse de la courbe d'écoulement existe à des taux de cisaillements très faibles ($\dot{\gamma} \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). A l'échelle des taux de cisaillement à laquelle nous travaillons, la solution se comporte presque comme un fluide à seuil. La contrainte plateau devient un sorte de contrainte seuille à $\sigma=0.6 \text{ Pa}$.

Un comportement similaire est relaté dans la littérature [134; 135] avec des systèmes de surfactants très proches (EDAS). Les auteurs mettent en évidence que de tels systèmes présentent un comportement de shear-banding à très bas $\dot{\gamma}$. Le plateau de contrainte apparaît pour des cisaillements de l'ordre de $10^{-3} \leq \dot{\gamma} \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, ce qui est comparable à ce que nous observons.

5.1.3 Rôle de la force ionique sur la rhéologie du surfactant A

Ces surfactants zwitterioniques sont désignés pour être peu sensibles à la force ionique du milieu dans lequel ils sont dissouts. Nous avons ainsi cherché à vérifier quel était l'impact de la concentration en sel monovalent, le chlorure de sodium (Na^+, Cl^-), sur la viscosité de la solution mais aussi sur l'élasticité. Nous avons pour cela fait varier la concentration en sel de 0 à 50 g/L.

5.1.3.1 Rhéologie non-linéaire

La figure 5.3 montre qu'il n'y pas d'effet significatif de la salinité sur la courbe d'écoulement. Toutes les solutions présentent un comportement rhéofluidifiant. La courbe d'écoulement peut soit être vue comme celle d'un fluide à seuil, soit comme celle d'un système de micelles géantes classiques présentant un plateau de contrainte à très bas taux de cisaillement.

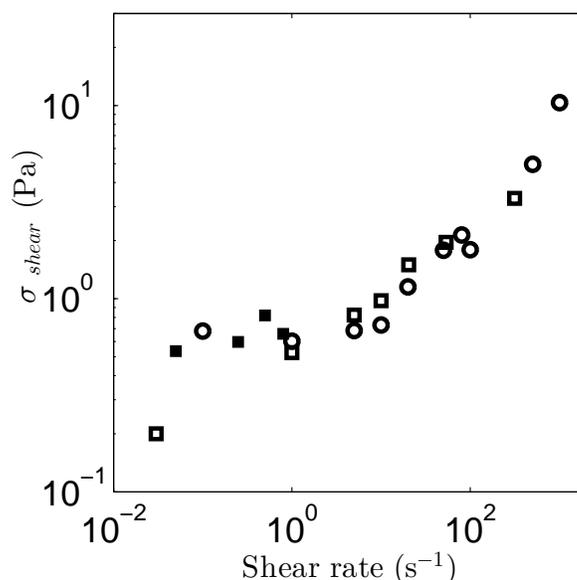


FIGURE 5.2 – Courbe d’écoulement contrainte σ_{shear} en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour la solution issue de la formulation A à 1%(wt) d’actif dans l’eau distillée - (□) : cisaillement imposé au cône-plan, (■) : contrainte imposée au cône plan (○) : cisaillement imposé en cellule de Couette.

En revanche, la figure 5.4 montre que la force ionique joue un rôle évident sur l’élasticité de la solution. Plus particulièrement, il existe une concentration critique en NaCl au delà de laquelle les contraintes normales décroissent de façon significative (Fig.5.4 (gauche)). Traduite en terme de nombre de Wi, cette tendance est la même. Pour $[\text{NaCl}] \leq 30$ g/L, Wi est supérieur à 1 pour des taux de cisaillement supérieurs à 30 s⁻¹. Pour une concentration en sel de 50 g/L, Wi est plus grand que 1 pour des taux de cisaillement de 90 s⁻¹.

Afin de comprendre ces effets, nous nous sommes intéressés à la structure des micelles en solution, en fonction de la force ionique. Nous avons pour cela réalisé des expériences de cryomicroscopie (Cryo-TEM).

5.1.3.2 Analyse Cryo-TEM des échantillons

L’expérience de cryo-TEM L’expérience de cryomicroscopie ou Cryo-TEM est une technique de microscopie électronique utilisant le froid dans l’étape de fixation du système. Cette technique s’appuie sur les principes généraux de la microscopie électronique à transmission tout en évitant les étapes de préparation qui endommagent l’échantillon.

En microscopie électronique à transmission classique, les échantillons sont déshydratés et des sels de métaux sont fixés sur les objets. Dans la cryomicroscopie, ces étapes sont évitées en utilisant le phénomène de vitrification de l’eau.

Il s’agit de diminuer brutalement la température de l’eau par de l’azote liquide (-170 à -180°C). La rapidité de la réalisation empêche l’eau de se cristalliser en glace et

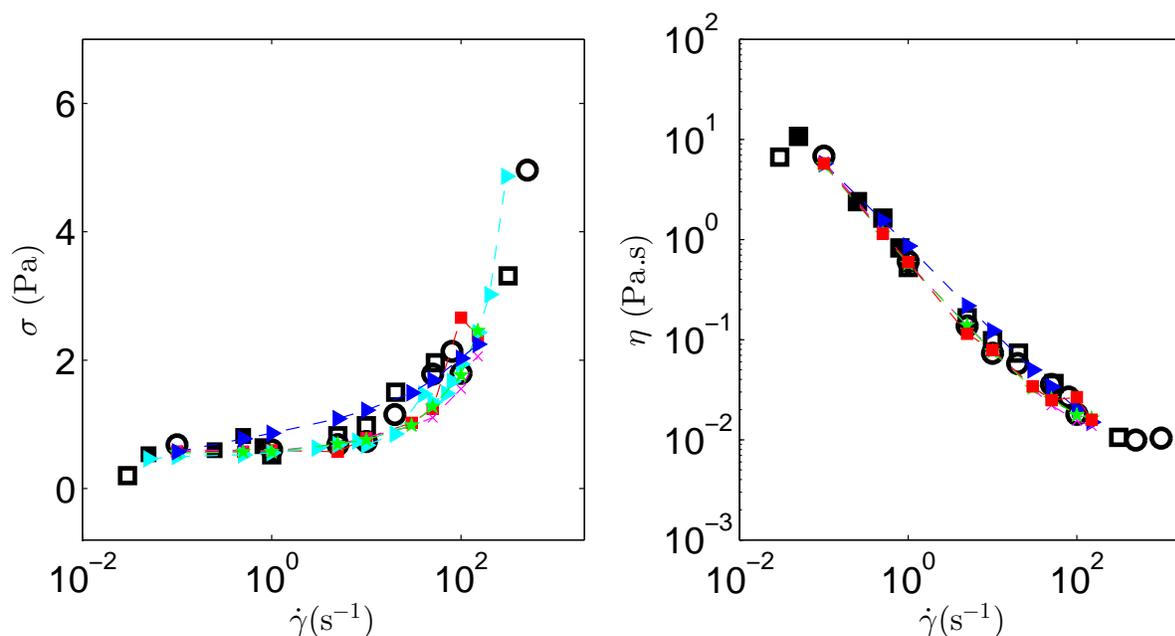


FIGURE 5.3 – Solution issue de la formulation A - 1%(wt) dans l'eau distillée mesurée au cône-plan(\square) et Couette (\circ). $[\text{NaCl}] = 5 \text{ g/L}$: (\star). $[\text{NaCl}] = 20 \text{ g/L}$: (\blacksquare). $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g/L}$: (\times). $[\text{NaCl}] = 50 \text{ g/L}$: (\blacktriangleright). (gauche) Contrainte de cisaillement σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. (droite) Viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

permet l'obtention d'un milieu solide et parfaitement transparent. Cela évite une altération des résultats due à une diffraction parasite des électrons par la glace. L'échantillon doit cependant être conservé à -155°C pour éviter que la glace ne cristallise.

L'observation s'effectue ensuite de manière classique par microscopie électronique à transmission.

Clichés obtenus et interprétation Deux échantillons de surfactant A à 1%(wt) ont été analysés en Cryo-TEM. Ceux-ci sont dilués dans des saumures différentes : $[\text{NaCl}] = 0 \text{ g/L}$ d'une part et $[\text{NaCl}] = 50 \text{ g/L}$. Les clichés obtenus sont présentés ci-après (voir Fig.5.5).

Nous observons la présence de micelles géantes en présence de sel ou non. La longueur de ces objets est supérieure à la taille de la fenêtre (c'est à dire $\geq 1 \mu\text{m}$). Leur diamètre est de l'ordre de 5 nm .

Pour le système dilué dans l'eau distillée, nous observons des micelles orientées dans la diagonale de la fenêtre. Les micelles sont rectilignes, laissant penser qu'elles sont relativement rigides. A l'échelle de la fenêtre d'observation, l'ordre relatif qui existe (les micelles sont presque parallèles les unes par rapport aux autres) rappelle l'ordre existant dans une phase nématique.

Lorsque la force ionique augmente, il semble que les micelles s'assouplissent (Fig.5.5 (droite)). Pour le système où $[\text{NaCl}] = 50 \text{ g/L}$, le système de micelles apparaît même enche-

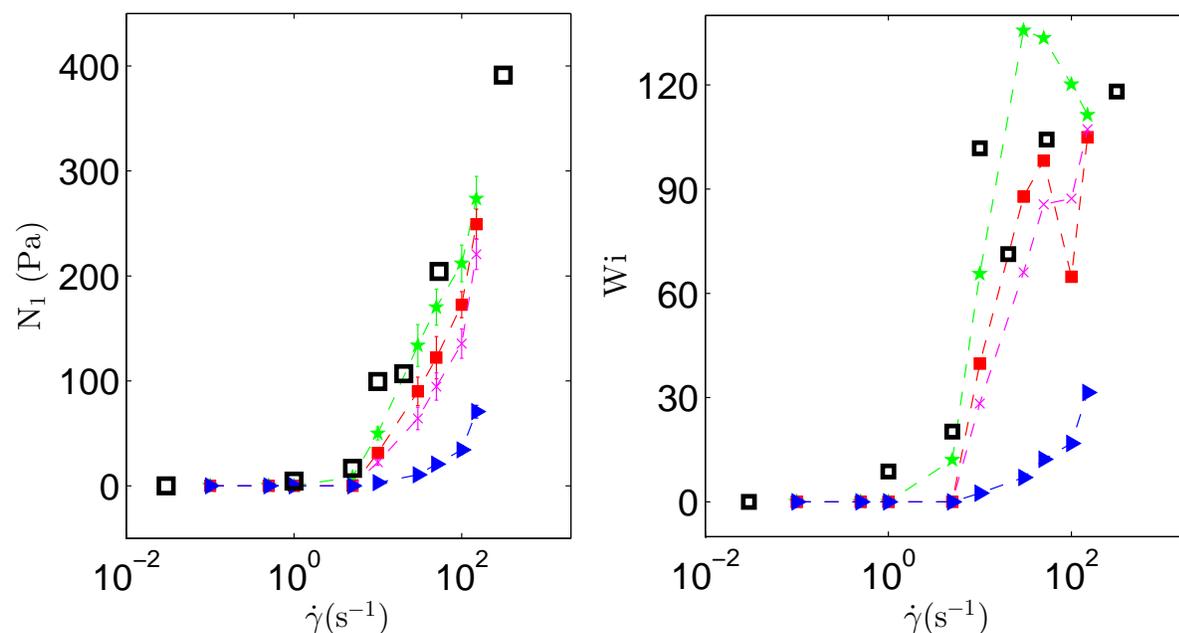


FIGURE 5.4 – Solution issue de la formulation A - 1%(wt) dans l'eau distillée mesurée au cône-plan(\square) et Couette (\circ). $[\text{NaCl}] = 5 \text{ g/L}$: (\star). $[\text{NaCl}] = 20 \text{ g/L}$: (\blacksquare). $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g/L}$: (\times). $[\text{NaCl}] = 50 \text{ g/L}$: (\blacktriangleright). (gauche) Première différence des contraintes normale (N_1) σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. (droite) Nombre de Weissenberg Wi η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

vêtré.

À première vue, il peut alors sembler surprenant que les courbes d'écoulement des systèmes ayant une force ionique différente ne soient pas différentes.

Nous avons insisté sur le fait que nous ne sommes pas capables de sonder que le plateau de contrainte ainsi que la branche à haut taux de cisaillement au rhéomètre. Sur le plateau, la phase visqueuse et la phase de micelles orientées dans le sens de l'écoulement coexistent et, dans la dernière branche, le système de micelles est complètement orienté.

Les clichés obtenus en cryomicroscopie sont ceux issus d'un système figé sans cisaillement préalable. Ces clichés sont donc une image du système tel qu'il est dans la première branche de la courbe d'écoulement. La possible différence au niveau de la courbe d'écoulement existe lorsque le système de micelles est enchevêtré, c'est-à-dire dans la première branche, celle que nous ne sommes pas en mesure de sonder.

La taille des micelles étant peu modifiée par la présence de sel, il est aisé de comprendre que lorsque les objets sont alignés dans le sens de l'écoulement, la réponse à une déformation donnée est quasi-identique quelle que soit la concentration en sel.

On note donc que la force ionique permet de moduler les forces normales de la solution sans pour autant impacter sur l'élasticité de la solution. Nous essaierons d'exploiter une

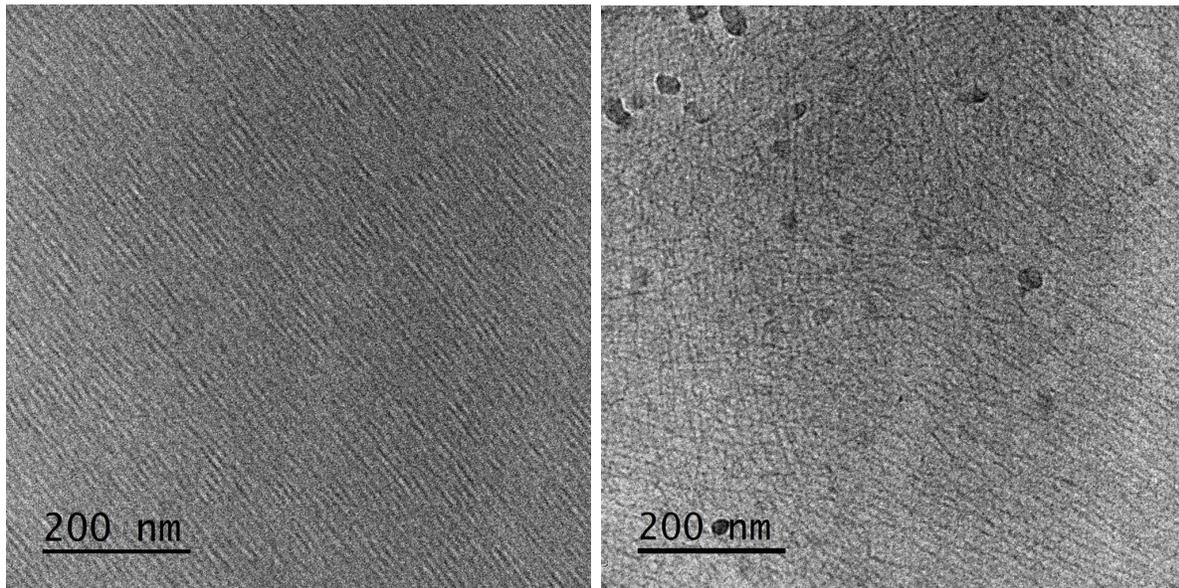


FIGURE 5.5 – Clichés obtenus en cryomicroscopie électronique à transmission du surfactant A à 1%(wt). (gauche) Dans l'eau distillée. (droite) $[\text{NaCl}] = 50 \text{ g/L}$.

telle propriété pour souligner l'impact de l'élasticité sur la stabilité de l'écoulement de ces formulations dans un canal droit. Une telle propriété peut également avoir un intérêt en drainage. On peut en effet espérer travailler à nombre capillaire fixé tout en faisant varier les propriétés élastiques du fluide pousseur.

Un autre moyen de moduler l'élasticité de ces systèmes est de faire varier la chimie de ces formulations. Une étude antérieure a montré que la formulation B forme des gels élastiques à basse concentration et à température ambiante.

A la lumière de ce que nous avons présenté sur la turbulence élastique, on peut imaginer que l'écoulement de ces systèmes devienne turbulent dans certaines conditions. Nous avons donc choisi d'étudier de façon exhaustive l'écoulement d'une solution de la formulation B à basse concentration (i.e. 0.2%(wt)) et à température ambiante.

5.2 Etude de la turbulence élastique dans une solution de micelles géantes en géométrie courbe

Cette partie vise à décrire les résultats portant sur la caractérisation d'un système de micelles géantes en régime semi-dilué. Ces résultats ayant été récemment publiés (*SoftMatter*, 2013, 9, 735-749), ce chapitre est en très grande partie issue de l'article et est donc écrit en anglais.

5.2.1 Introduction

Surfactants, shampoos, polymers, gels are well-known examples of complex fluids. They all share a common feature : they are characterized by a mesoscopic structure, whose characteristic length ranges between molecular sizes and the sample size. For instance, the mesoscopic length is given by the length of the micelles if micelles are not entangled in the case of a surfactant solution. Due to the existence of this mesoscopic structure, complex fluids exhibit viscoelastic properties, in the sense that their response to a small external deformation combines an elastic (solid-like) part and a viscous (liquid-like) part [136; 137]. Among the huge variety of complex fluids, wormlike micelles appear as well-characterized model systems [137]. These surfactant solutions, that grow very elongated semi-flexible cylindrical micelles coined “wormlike micelles” or “living polymers,” have become famous about twenty years ago thanks to their striking linear viscoelastic behavior characterized by a single relaxation time τ_R [138]. This relaxation time is given by the geometric mean of the micellar breaking time τ_B and the chain reptation time τ_{rep} in the limit of fast-breaking micelles ($\tau_B \ll \tau_{rep}$). In this case, the rheological response is close to that of a Maxwell fluid. If instead τ_B is comparable in magnitude to τ_{rep} the rheological response shows spectrum of relaxation time [137; 139]. The dominant relaxation time in such cases is estimated from the dynamic frequency ω_c at which the elastic modulus $G'(\omega)$ and the viscous modulus $G''(\omega)$ cross [138].

Complex fluids, and wormlike micelles in particular, are very sensitive to external flow [136]. Indeed, an external flow can easily affect significantly the mesostructure, which in turn feeds back on the flow field. Shear stretches wormlike micelles and aligns them in the flow. The first consequence of this alignment is a decrease of the shear viscosity with the applied shear, a phenomenon known as “shear thinning” [140; 136]. In some cases, extreme shear thinning occurs and leads to a heterogeneous flow regime known as “shear banding” [141]. The flow curve, shear stress σ vs shear rate $\dot{\gamma}$, of such systems generally displays a high viscosity and a low viscosity branch separated by a stress plateau. In the plateau regime, the fluid becomes unstable and evolves towards a shear-banded state. In the Couette (concentric cylinders) geometry, a band of shear-induced structure is nucleated near the inner cylinder and grows as a function of the applied shear rate [142; 143]. The interface between the initial structure and the shear-induced structure sets at a given shear stress [51]. It was shown that the amount of shear-induced phase usually grows proportionally to the

applied shear rate [51], although more exotic behaviours have also been reported [144; 145].

Beyond this classical shear-banding scenario, which has been observed through time-averaged velocity measurements [51], fluctuations in the global rheological data, in the velocity field, or in the normal stresses measurements have been reported on various wormlike micelle systems [146; 147; 148]. It has been shown that the interface between shear bands may become unstable : it may undulate along the vorticity axis and Taylor-like vortices develop in the shear-induced band, leading to complex spatiotemporal dynamics [149; 150; 151]. A complementary study conducted in the shear induced structure has revealed a flow instability reminiscent of purely elastic turbulence [15].

The features of this turbulent flow have been further studied by measuring the power spectral density (PSD) function of the global shear rate or of the mean shear stress. The PSD corresponds to the squared modulus of the Fourier transform of a temporal signal and describes how the signal is distributed with frequency f . In Ref. [15], the PSD of the shear rate displays a power-law behaviour $f^{-\alpha}$ with a decay exponent $\alpha = 3.5$. Similar results have been reported by Majumdar and Sood [148], who obtained an exponent $\alpha = 4$.

On the theoretical side, by using the Oldroyd B model for classical polymers, Fouxon and Lebedev have shown that, in contrast to usual hydrodynamic turbulence, the power velocity spectrum in elastic turbulence is not related to an energy cascade, since most of the energy dissipation occurs at the largest scales [73]. This model predicts that the spatial velocity spectrum $E(k)$ decays faster than k^{-3} , where k is the wavenumber. Assuming that the turbulence is convected (i.e. using the Taylor hypothesis), so that temporal and spatial statistics coincide, the authors of Refs. [15; 148] conclude that elastic turbulence in wormlike micelles is in good agreement with the criterion ($\alpha > 3$) derived by Fouxon and Lebedev [73].

However, at this stage, more experimental data seem to be required to get deeper insight into the properties of elastic turbulence. Indeed, the above features of elastic turbulence have been extracted from global measurements, such as the spatially-averaged shear rate or shear stress [15; 148]. Still, it remains difficult to relate these scalings to the analysis by Fouxon and Lebedev [73] and measurements of the velocity field are needed to assess PSDs of local velocity signals in order to get a more precise description of elastic turbulence. Moreover, one may wonder about the features of the turbulent flow when both the initial and the shear-induced structures are present at the same time in the sample. Such a study has not yet been reported in the literature and constitutes the main originality of the present work.

In this article, we investigate a highly elastic micellar system used in the oil industry for fracturing processes. More precisely, we focus on a wormlike micelle system formed by a mixture of a C22-tailed betaine surfactant and an isopropanol-based co-solvent. We report on the consequences of such strong elastic properties on the nonlinear rheological behavior. By using a combination of global rheology, optical visualization, and ultrasonic

velocimetry, we characterize the flow of this semi-dilute wormlike micelle system through start-up shear experiments. We show that the flow is unstable and three-dimensional even for the smallest applied shear rates or shear stresses. Optical visualization shows the co-existence of turbid and transparent phases, but no stationary shear banding can ever be clearly evidenced in this system. This prevents us from interpreting the flow curve in the standard framework of shear banding. Still, three different domains can be distinguished as a function of the applied shear rate. We analyze in great details the measured turbulent signals in these three domains and discuss our data in the framework of elastic turbulence. In particular, we show that the features of the turbulent signals recorded in this system depend upon space and upon the amount of shear-induced structure.

The paper is organized as follows. The next section aims at presenting the experimental set-up and techniques that we used for this study. We first describe the chemical system and the sample preparation, and then turn to experimental devices and protocols. The third section is devoted to the experimental results. The last section deals with a discussion about the origin of such an original turbulent behaviour.

5.2.2 Materials and methods

In this section, we describe the materials and the experimental set-ups used to characterize the flow of our micellar sample. For each device, the experimental protocol is also described in details. All the results will be discussed in the next section.

5.2.2.1 Materials and characterization

The micellar sample under study is made of the surfactant erucyl dimethyl amidopropyl betaine (EDAB), a zwitterionic surfactant manufactured by Rhodia. Figure 5.6 shows the chemical structure of the EDAB molecule. Each sample is prepared by adding 0.2 wt. % of stock solution in distilled water and then strongly mixing and heating at 80°C for twelve hours. Considering the initial composition of the commercial EDAB sample, the solution under scrutiny contains 0.2 wt. % of EDAB, 0.09 wt. % of isopropanol and 0.03 wt. % of sodium chloride. The resulting homogeneous samples were stored at room temperature for at least a day to allow for equilibration before running experiments.

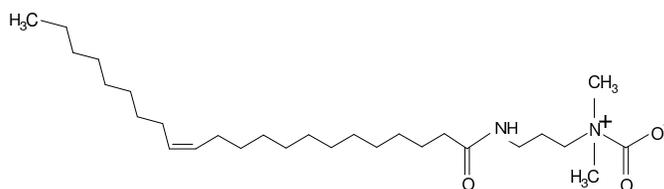


FIGURE 5.6 – Chemical structure of the EDAB molecule.

To probe the micellar structure of our sample, we perform cryo-TEM experiments at the Rhodia microscopy laboratory. Samples are quenched rapidly into liquid ethane at its freezing point of -183°C , forming a vitrified specimen. A snapshot of the micellar structure is shown in Fig. 5.7. This picture reveals that the wormlike micelles are rodlike with a contour length larger than $1\mu\text{m}$. Although great care should probably be taken when interpreting cryo-TEM pictures, the micelles investigated here are very straight, which indicates a large persistence length and a high stiffness, in contrast with cryo-TEM images of other wormlike micellar systems available in the literature [152].

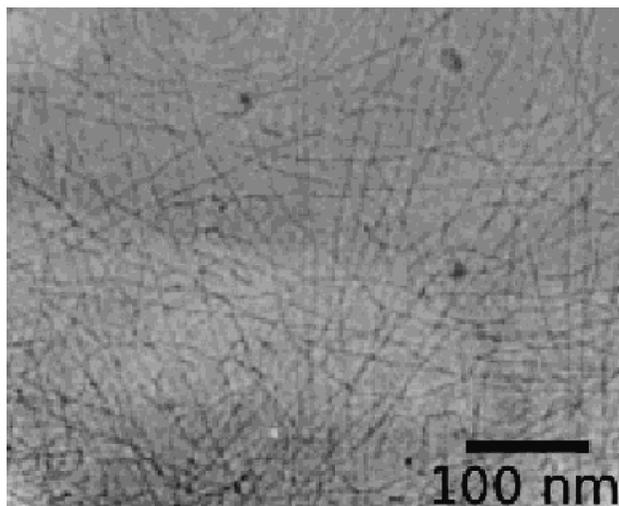


FIGURE 5.7 – Cryo-TEM microscopy of the 0.2 wt. % EDAB micellar sample. From this picture, we deduce that wormlike micelles are longer than $1\mu\text{m}$. The scale bar is 100 nm.

In a second step, linear rheological properties are measured in a cone-and-plate geometry (see details below). The elastic and viscous moduli are plotted as a function of the oscillation frequency f in Fig. 5.8 for an applied stress of amplitude 0.15 Pa. The elastic modulus G' appears to be greater than the viscous modulus G'' over the whole range of frequency investigated. Thus, these measurements do not allow us to estimate the terminal time τ_R of our micellar system. We are only able to state that τ_R is greater than 10^3 s. Note that for a frequency greater than 0.6 Hz, it is very difficult to find a linear domain so that data at high frequencies in Fig. 5.8 are questionable. We do not understand the reproducible rupture in slope of the viscous and loss moduli at $f \simeq 0.1$ Hz. Recently, various studies have been devoted to highly viscoelastic systems constituted of C22-tailed betaine surfactant [10; 135]. This surfactant was used without co-solvent and salt by Kumar *et al.* [10]. These samples differ from the one studied by Kumar *et al.* [10] mainly because of the amount of salt. However, we note that the low amount of isopropanol and sodium chloride do not affect a lot the rheological properties. The viscoelastic properties actually shown in Fig. 5.8 are reminiscent of those of the 2.5 mM sample shown in Fig. 2(a) of Ref. [10]. Kumar *et al.* [10] described a very strong elastic behaviour even at low concentration. This behaviour was related to the micellar structure : in absence of co-solvent, these surfactants

form worms whose size ranges above $10\ \mu\text{m}$. Their relaxation time was estimated to be on the order of $10^5\ \text{s}$. These chains relax extremely slowly by reptation, leading to a gel like behavior and to ultra-high Weissenberg numbers (Wi). In another study conducted on a slightly different C22-tailed surfactant, Chu *et al.* demonstrated that concentrated solutions of amidosulfobetaine (EDAS) surfactant behave as classical wormlike micelles [135; 153]. These solutions are strongly viscoelastic with very long relaxation times ($\gtrsim 1000\ \text{s}$ depending on temperature and concentration) and a well-defined zero shear viscosity. Their flow curve displays a stress plateau, which was interpreted in Ref. [135] as the signature of a classical shear banding transition.

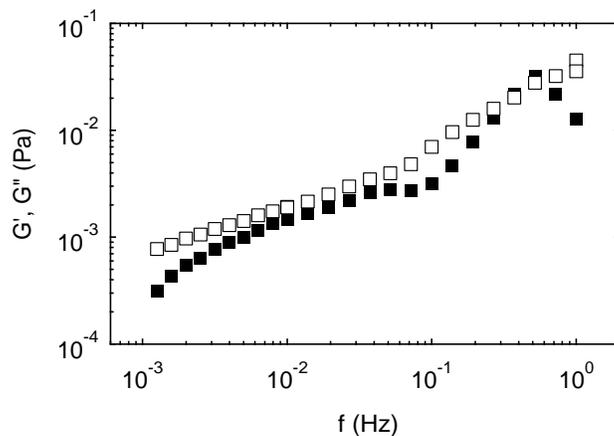


FIGURE 5.8 – Linear rheology of the 0.2 wt. % EDAB micellar sample at room temperature (23°C) : elastic modulus G' (\square) and viscous modulus G'' (\blacksquare) as a function of oscillation frequency f . Measurements at frequencies above 0.5 Hz may not be performed in the linear regime. Experiment performed in the cone-and-plate device described in Sect. 5.2.2.2 with an increasing oscillation frequency. The waiting time between each point is 10 s.

5.2.2.2 Experimental set-ups and protocols

Global rheometry. Global rheological measurements are performed on a stress-controlled rheometer (TA instruments AR2000), which can also impose a fixed shear rate using a feedback loop. We use either a Couette cell made of Plexiglas (gap $e = 1\ \text{mm}$, inner radius $R_1 = 24\ \text{mm}$, and height $H = 30\ \text{mm}$) with smooth surfaces or a cone-and-plate geometry with rough surfaces of diameter 40 mm and angle $1^\circ 58''$). In the latter case, a solvent trap is used to prevent evaporation. The temperature was fixed at 23°C . The rheometer measures both the torque $\Gamma(t)$ exerted on the geometry and its angular velocity $\Omega(t)$ in real-time. From $\Omega(t)$ and $\Gamma(t)$, a global shear rate $\dot{\gamma}(t)$ and a global shear stress $\sigma(t)$ are computed as a function of time. This computation results from the assumption that (i) the flow is steady (i.e. it does not depend upon the time) and orthoradial (i.e. the flow field is purely tangential), (ii) the fluid is Newtonian and does not slip at the wall. Under these assumptions, $\dot{\gamma}$ and σ are simply proportional to Ω and Γ respectively, with proportionality factors

that depend upon the geometrical parameters of the shear cell. For a Couette geometry in the small-gap limit (i.e. $e/R_1 < 0.1$), this leads to

$$\sigma(t) \simeq \frac{\Gamma(t)}{2\pi H R_1^2} \quad (5.1)$$

and

$$\dot{\gamma}(t) \simeq \frac{R_1 \Omega(t)}{e}. \quad (5.2)$$

In the cone-and-plate geometry, the above relations read

$$\sigma(t) = \frac{3\Gamma(t)}{2\pi R^3} \quad (5.3)$$

and

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{\Omega(t)}{\Psi}, \quad (5.4)$$

where R the cone radius and Ψ is the cone angle. $\dot{\gamma}$ and σ are global in the sense that they represent spatially averaged quantities. Their ratio $\sigma/\dot{\gamma}$ yields the shear viscosity η . Note, however, that when the above assumptions are not satisfied (e.g. in the case of an unsteady or three-dimensional flow, or in the presence of wall slip), $\sigma/\dot{\gamma}$ differs from the shear viscosity η and only provides an effective viscosity.

For each experiment under controlled shear stress σ (shear rate $\dot{\gamma}$ resp.), the time evolution of the shear rate $\dot{\gamma}(t)$ (shear stress $\sigma(t)$ resp.) is monitored every second. In the cone-and-plate geometry, the normal force $F(t)$ acting on the cone is also recorded at a sampling frequency of 1 Hz. Assuming a viscometric flow, $F(t)$ is related to the first normal stress difference $N_1(t)$ by

$$N_1(t) = \frac{2F(t)}{\pi R^2}. \quad (5.5)$$

Ultrasonic velocimetry. Ultrasonic velocimetry (USV) measurements were carried out to record the velocity profiles of the flowing micellar sample simultaneously to rheological data. The set-up is composed of a stress-controlled rheometer (Anton Paar MCR 301) equipped with a Couette cell made of Plexiglas (gap $e = 1.05$ mm, inner radius $R_1 = 23.95$ mm, and height $H = 30$ mm) with smooth surfaces. The whole cell is surrounded by water whose temperature is kept constant to 23°C to within 0.1°C. This setup has been described at length in Ref. [14]. In brief, this technique is based on backscattering from acoustic impedance inhomogeneities suspended in the fluid medium. A piezo-polymer transducer of central frequency $f = 36$ MHz is immersed in the water in front of the stator. It generates ultrasonic pulses focused in the gap of the cell with a given angle $\theta \simeq 10^\circ$ relative to the radial direction. The same transducer records the pressure signal backscattered by the sample. When the liquid contains a lot of scatterers per unit volume while still remaining in a single scattering regime, the backscattered signal results in an “ultrasonic speckle” built from the interferences of all the backscattered waves. Cross-correlation of

speckle signals corresponding to successive pulses then yields the displacement of the scatterers projected along the acoustic axis, hence the velocity profile with a spatial resolution of about $40 \mu\text{m}$ and a temporal resolution of typically 1 s in the case of the present experiments. Since our micellar sample is transparent to ultrasound, it is seeded with hollow glass spheres (Potters Sphericul) at 0.3 wt. % to act as ultrasonic contrast agents. The glass spheres have an average diameter of $6 \mu\text{m}$ and a density of 1.1. In Sect. 5.2.3.3, we shall display instantaneous velocity profiles as well as time-averaged velocity profiles over periods that depend on the imposed shear rate $\dot{\gamma}$ or shear stress σ . For the purpose of the discussion below, it is important to keep in mind that the USV set-up measures the projection of the velocity vector along the acoustic axis. Therefore, in the case of a three-dimensional flow, the velocity profile combines contributions of both the tangential and the radial components of the velocity vector [147]. In the following, we shall denote by v_θ the USV measurements, keeping in mind that this refers to the apparent azimuthal velocity deduced from the projection along the acoustic axis.

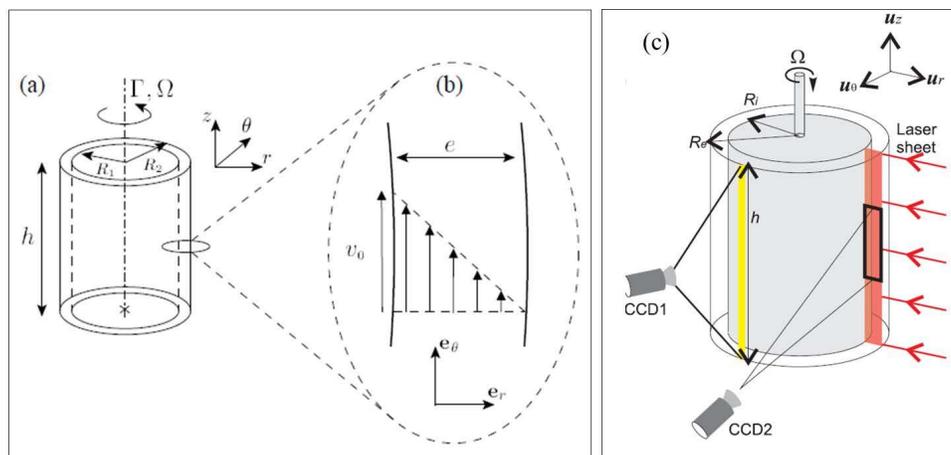


FIGURE 5.9 – (a) and (b) Experimental setup [14] for the ultrasonic velocimetry. (c) Experimental setup [149] for optical visualization. We only carried out observations in the (u_r, u_z) plane by using CCD2.

Optical visualization. A rheo-optical device mounted on a stress-controlled rheometer (Anton Paar MCR 301) was used to image the flow in the velocity gradient (x direction) – vorticity plane (z direction). The gap of a Couette cell made of Perspex (gap $e = 1.2 \text{ mm}$, inner radius $R_1 = 13.26 \text{ mm}$, and height $H = 40 \text{ mm}$) with smooth surfaces is illuminated by a radial laser sheet and a CCD camera records the reflected light intensity $I(x, z, t)$ at a frame rate of 25 Hz (Fig.5.2.2.2). Full details about this experimental device can be found in Refs. [149; 151]. In Sect. 5.2.3.2, we shall analyze temporal fluctuations of $I(x, z, t)$ in the illuminated section of the gap.

Protocol. For all the experimental setups described above, the experimental protocol is the same. It consists in start-up flow experiments under imposed shear rate $\dot{\gamma}$ or shear stress σ . Each step runs for several hundreds of seconds until the measured shear stress or shear rate fluctuates around a constant mean value. In the following, we shall call such a regime the “steady state” and denote by $\bar{\dot{\gamma}}$, $\bar{\sigma}$, and \bar{N}_1 the average “steady-state” values of the shear rate, of the shear stress, and of the first normal stress respectively. For each start-up experiment, a new sample is loaded into the cell in order to minimize the impact of flow history. No preshear was applied. Indeed, we found that the sample did not relax after flow cessation and that it remained “gelled” in its conformation whatever the applied $\dot{\gamma}$ or σ . Each experiment was repeated twice in order to check for good reproducibility with a deviation smaller than 10 %.

5.2.3 Experimental results

5.2.3.1 Global rheology

In this section, we focus on the global rheological data recorded during start-up flow experiments either at imposed shear rate or either at imposed shear stress. We first describe the temporal evolution of the rheological signals. We then extract the apparent steady-state rheology and finally analyze the temporal fluctuations of $\dot{\gamma}(t)$ or $\sigma(t)$.

Time-dependent response. Figure 5.10(a) displays the evolution of the shear stress as a function of time after a sudden start-up of shear rate $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ at time $t = 0$. Three different regimes can be distinguished. First, after an initial elastic overshoot, the stress decreases until it reaches a minimum value. Then, $\sigma(t)$ exhibits a sharp increase by a factor of almost 4 towards a time-fluctuating regime. At long times, $\sigma(t)$ shows strong fluctuations around the steady-state value $\bar{\sigma}$. The evolution of $\sigma(t)$ reported in Fig. 5.10(a) is typical of all the investigated applied shear rates [see also Fig. 5.18(a)] and a transition to a fluctuating regime was observed for all investigated $\dot{\gamma}$. The “induction time” $\tau^{(\sigma)}$ to reach this transition decreases as the shear rate is increased. More precisely, $\tau^{(\sigma)}$ is defined as the inflection point of the $\sigma(t)$ signal. As shown in Fig. 5.10(b), $\tau^{(\sigma)}$ decreases as a power-law of the applied shear rate $\dot{\gamma}$ with an exponent of -0.7 .

In the case of an imposed shear stress $\sigma = 1 \text{ Pa}$ shown in Fig. 5.10(c), two different regimes can be distinguished. At short times, the shear rate $\dot{\gamma}(t)$ increases roughly as $t^{0.8}$ before overshooting and starting to fluctuate around a mean “steady-state” value $\bar{\dot{\gamma}}$. Note that in this fluctuating regime, $\dot{\gamma}$ generally increases logarithmically with time. The initial sublinear power-law growth of $\dot{\gamma}(t)$ is rather unusual. Since it is not systematically observed, it could possibly result from the sample long-term memory of the loading process. Future work will focus in more detail on the short-times responses of this EDAB system under both controlled shear stress and controlled shear rate. In any case, the induction time $\tau^{(\dot{\gamma})}$, defined as the start of the fluctuating phase, scales as a power-law of the shear rate with

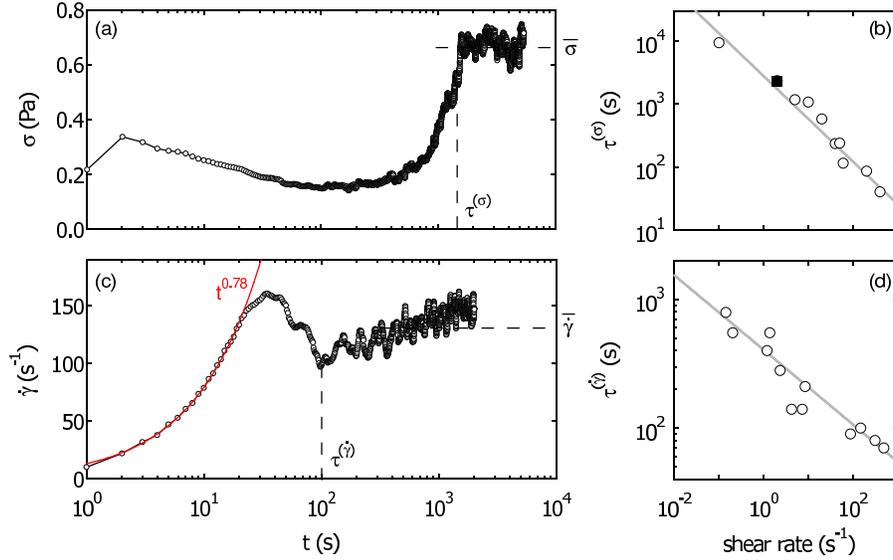


FIGURE 5.10 – (a) Temporal evolution of the shear stress $\sigma(t)$ for an applied shear rate $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. We define the steady-state shear stress $\bar{\sigma}$ as the average shear stress value at long times and the induction time $\tau^{(\sigma)}$ as the inflection point of the stress signal. (b) Induction time $\tau^{(\sigma)}$ as a function of the applied shear rate $\dot{\gamma}$. The gray line shows the best power-law fit with exponent -0.7 ± 0.1 . The \blacksquare symbol shows the induction time corresponding to the experiment performed with the USV setup shown in Fig.5.18. (c) Temporal evolution of the shear rate $\dot{\gamma}(t)$ for an applied shear stress $\sigma = 1 \text{ Pa}$. We define the steady-state shear rate $\bar{\gamma}$ as the average shear rate value at long times and the induction time $\tau^{(\dot{\gamma})}$ as the time from which $\dot{\gamma}(t)$ starts to fluctuate around a roughly constant value. The red line is the best power-law fit of $\dot{\gamma}(t)$ for $t < 19 \text{ s}$, which yields an exponent of 0.78 ± 0.02 . (d) Induction time $\tau^{(\dot{\gamma})}$ as a function of the steady-state shear rate $\bar{\gamma}$. The gray line shows the best power-law fit with exponent -0.30 ± 0.05 . Experiments performed in the cone and plate device described in Sect. 5.2.2.2.

an exponent of -0.3 . [see Fig. 5.10(d)]. Similar shear rate responses were recorded at all imposed shear stresses.

For all start-up experiments, the amplitude of the fluctuations in the “steady-state” regime can reach 10 % of the average shear stress or shear rate value. Due to this high level of fluctuations, it is questionable to define the shear stress and the shear rate from the torque and from the angular velocity in the framework of viscometric flows as described above in Sect. 5.2.2.2. In the following, we will thus simply consider σ , $\dot{\gamma}$, and N_1 as parameters proportional to the torque, the angular velocity, and the normal force respectively. Such long transients have already been observed by Baumert *et al.* [154]. They find that the growth rate of disturbances from a purely laminar state to a 3D coherent state is extremely slow and scale as $\dot{\gamma}^{-1.84}$. Even though we do not find the same scaling, we believe (see Sect. 5.2.3.3) that this timescale is not related to the growing of the instability but rather

to the onset of velocity fluctuation.

Apparent rheology in the steady state. In order to extract an apparent steady-state flow curve, the shear stress $\sigma(t)$ and shear rate $\dot{\gamma}(t)$ are averaged over at least 1000 s in the fluctuating “steady-state” regime, yielding the mean values $\bar{\sigma}$ and $\bar{\dot{\gamma}}$ introduced above and shown with horizontal dashed lines in Fig. 5.10(a) and (c). Figure 5.11 gathers the data $\bar{\sigma}$ vs $\bar{\dot{\gamma}}$ and σ vs $\bar{\dot{\gamma}}$ obtained from long start-up experiments under controlled shear rate and shear stress respectively using the various set-ups described in Sect. 5.2.2.2. All the data collapse on the same apparent steady-state flow curve, which can be roughly divided into three different domains : (i) a weakly shear-thinning region for $\dot{\gamma} \lesssim 5 \text{ s}^{-1}$, (ii) an apparent stress plateau at $\sigma \simeq 0.8 \text{ Pa}$ for $5 \lesssim \dot{\gamma} \lesssim 100 \text{ s}^{-1}$, and (iii) a strongly shear-thinning region for $\dot{\gamma} \gtrsim 100 \text{ s}^{-1}$.

Numerous studies have reported the existence of a stress plateau in wormlike micelles systems including solutions of EDAS surfactant [135]. As recalled in the introduction, such a stress plateau may generally be interpreted as the coexistence zone between the initial structure and the shear-induced structure. In this classical shear-banding framework, the stress plateau sets in at a shear rate $\dot{\gamma}_1 \simeq \tau_R^{-1}$. Since for the system under study τ_R is greater than 10^3 s (see Sect. 5.2.2.1), we conclude that the apparent flow curve of Fig. 5.11 does not match the classical picture. Moreover, as already explained above, the large temporal fluctuations of the rheological quantities prevent us from interpreting this apparent flow curve as the true constitutive law of the fluid. It is also well-known that flow instabilities lead to enhanced dissipation and to an apparent shear-thickening behaviour at high shear rates [59; 6; 155]. In this context, it is not clear at all that one should take the upturn of σ at high shear rate as an instance of a high-shear branch characteristic of some shear-induced structure. Based on optical visualization and on ultrasonic velocimetry, we shall further show in Sections 5.2.3.2 and 5.2.3.3 that shear banding can never be identified in the present micellar system, whose flow turns out to be unstable throughout the whole range of investigated shear rates and shear stresses. Note that similar “steady-state” flow curves have been reported for EDAS wormlike micelles by Chu *et al.* [135] and interpreted as the signature of shear banding but without the support of quantitative local flow characterization and without any focus on possible fluctuations in the rheological data. Here, when describing the apparent flow curve of Fig. 5.11, we shall not refer to shear banding nor to a stress plateau separating two increasing branches but rather to three different domains.

In order to further probe the possibility of unstable flows, we focus on the first normal stress difference N_1 during start-up flow experiments in cone-and-plate geometry. Figure 5.12(a) reports the “steady-state” first normal stress difference $\overline{N_1}$ as a function of the applied shear rate $\dot{\gamma}$. Values of $\overline{N_1}$ were obtained by averaging $N_1(t)$ over the same time windows in the strongly fluctuating regime as in the case of shear stress measurements. $\overline{N_1}$ is seen to increase from about 10 to 100 Pa as $\dot{\gamma}$ is increased. To better quantify the importance of elasticity in our micellar system, we consider the Weissenberg number defined

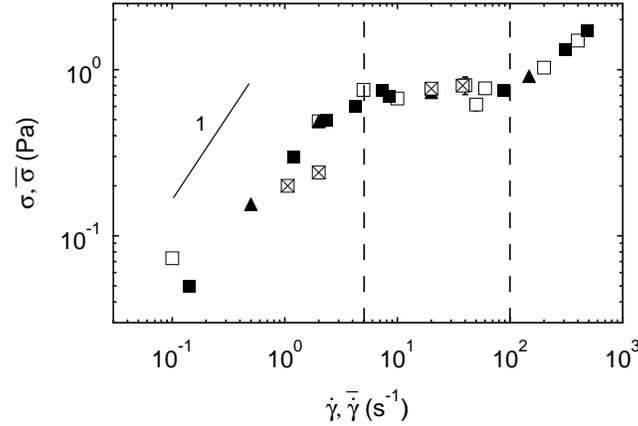


FIGURE 5.11 – Apparent steady-state flow curve $\bar{\sigma}$ and σ vs $\dot{\gamma}$ and $\bar{\gamma}$ obtained from start-up experiments under imposed shear rate (\square) and under imposed shear stress (\blacksquare) respectively. The typical standard deviations of the $\sigma(t)$ and $\dot{\gamma}(t)$ signals over the time intervals used to compute the mean values $\bar{\sigma}$ and $\bar{\gamma}$ are about the symbol size. Experiments performed in the Couette device described in Sect. 5.2.2.2. Also shown with \blacktriangle (\boxtimes resp.) symbols are the data obtained with the rheo-optical setup described in Sect. 5.2.2.2 (with the USV setup described in Sect. 5.2.2.2 resp.) and detailed further in Fig. 5.15 (in Figs. 5.18 and 5.21 resp.). The solid line shows the slope 1 and vertical dashed lines indicate the three regimes discussed in the text.

as $Wi = \bar{N}_1/\bar{\sigma}$. Considering the fact that we were not able to determine the relaxation time τ_R of the present EDAB system, we could not express Wi with the usual expression $Wi = \dot{\gamma}\tau_R$. Moreover, as mentioned previously, large temporal fluctuations prevent us to interpret the value of N_1 and σ as well defined rheological quantities. Still, we shall interpret the ratio $Wi = \bar{N}_1/\bar{\sigma} \propto \bar{F}/\bar{\Gamma}$, as a measure of the elasticity in our system.

Wi is displayed in Fig. 5.12(c). Despite a large scatter of the data, Wi is found to range between 30 and 150 whatever the investigated applied shear rate. Such values, that are always much larger than 1, provide evidence that the system under scrutiny is highly elastic. To the best of our knowledge, our data constitute the first report of normal stresses in EDAB wormlike micelles. It would be interesting to see whether similar systems investigated in Refs. [10; 135] also show such a large elasticity. From previous studies on flow of polymer and wormlike micelles [61; 156; 155], we expect these large values of the Weissenberg number to be responsible for a transition to elastic turbulence. High values of Wi at low shear rates and throughout the whole flow curve are striking and contrast strongly with the classical picture of shear banding.

Fluctuations in the steady state. In this paragraph, we focus on the temporal dynamics of the rheological signals in the “steady-state regime”. The $\sigma(t)$ and $\dot{\gamma}(t)$ signals are recorded with a sampling frequency of 1 Hz. The power spectral density function (PSD)

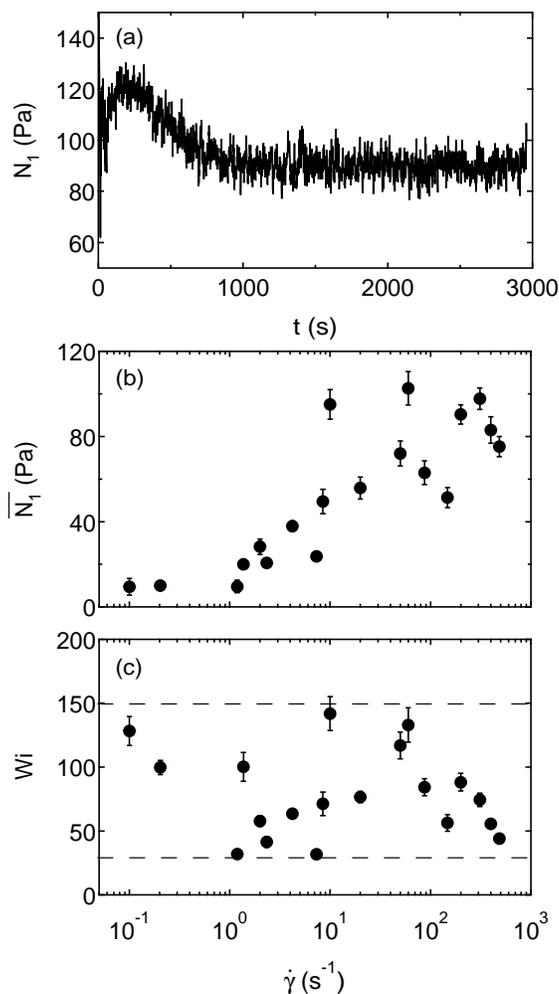


FIGURE 5.12 – (a) Temporal evolution of the first normal stress difference N_1 as a function of time t for an applied shear rate $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$. The corresponding steady-state first normal stress difference \overline{N}_1 has been obtained by averaging the signal for time greater than 900 s. (b) Steady-state first normal stress difference \overline{N}_1 as a function of the applied shear rate $\dot{\gamma}$. Error bars show the standard deviation of the $N_1(t)$ signal over the time interval used to compute the mean value \overline{N}_1 . (c) Corresponding Weissenberg number $Wi = \overline{N}_1/\overline{\sigma}$ as a function of $\dot{\gamma}$. Experiments performed in the cone-and-plate device described in Sect. 5.2.2.2.

is given by the squared modulus of the Fourier transform of the rheological signal over a temporal window of at least 1000 s.

PSDs of the shear stress are displayed in Fig. 5.13 for three different applied shear rates chosen in the three different regimes of the apparent flow curve. All PSDs vary as decreasing power laws of the frequency with an exponent α close to 2 and without any systematic dependence with the applied shear rate. This behaviour is consistent with the one observed by Majumdar and Sood [148] [see Fig. 2(e) in Ref. [148]]. In the next sections, however we

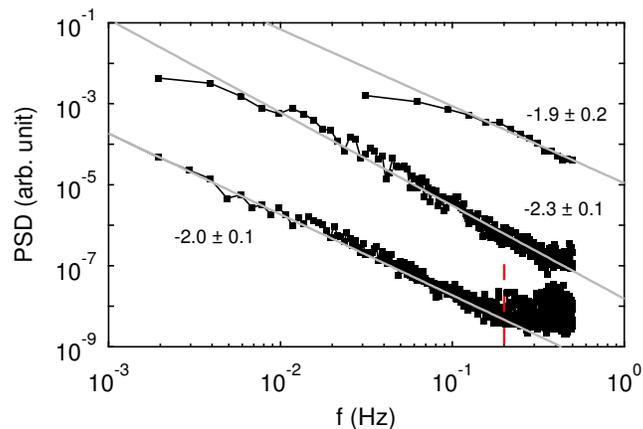


FIGURE 5.13 – PSD of the shear stress signal $\sigma(t)$ in the steady-state regime for various imposed shear rates : $\dot{\gamma} = 2, 10,$ and 200 s^{-1} from bottom to top. Each PSD can be fitted by a power law $f^{-\alpha}$ with $\alpha = 2.0 \pm 0.1, 2.3 \pm 0.1,$ and 1.9 ± 0.2 respectively (gray lines). The red dashed line at $f = 0.2 \text{ Hz}$ for $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ indicates the crossover to a constant PSD due to the experimental noise level at about 10^{-8} , which fixes the upper limit for the fitting domain in frequency. For clarity, the curves for $\dot{\gamma} = 10$ and 200 s^{-1} have been shifted by multiplicative factors of 10 and 2 respectively and the first three points in the PSDs have been ignored in the fitting procedure. Experiments performed in the Couette device described in Sect. 5.2.2.2.

will no longer consider the fluctuations of $\sigma(t)$ but we will focus on the fluctuations of $\dot{\gamma}(t)$ and $v(t)$ since they have been theoretically analyzed [73].

As shown in Fig. 5.14, the PSD of the shear rate also varies as a power law $f^{-\alpha}$ under controlled shear stress. However, here, the value of α clearly depends upon the applied shear stress. In the low-shear regime of the apparent flow curve, $\alpha \simeq 1.6 \pm 0.2$ [Fig. 5.14(a)], whereas in the high shear regime, $\alpha \simeq 2.6 \pm 0.3$ [Fig. 5.14(b)]. Such a power-law behaviour of the PSDs is reminiscent of that reported in previous studies on wormlike micelles [15; 148] and polymers [156; 6; 155; 157; 158]. In particular, since the decay is always faster than $1/f$, the present data show that the shear flow of our EDAB micellar system is turbulent whatever the value of the imposed variable. Still, the exponents reported here ($\alpha \simeq 1.4$ – 2.9) lie significantly below those reported previously ($\alpha \simeq 3.5$ – 4) [15; 148]. We shall come back on this point in the discussion of Sect. 5.2.4.

5.2.3.2 Optical visualization

To better understand the nature of the flow, we perform direct optical observations simultaneously to start-up experiments under controlled shear rate or shear stress as described in Sect. 5.2.2.2. Typical visualizations in the steady-state are shown in Fig. 5.15 for the various regimes identified in the apparent flow curve.

Our EDAB system at rest is slightly turbid. This may be a consequence of the loading of this highly elastic system into the Couette cell, which takes a very long time to relax.

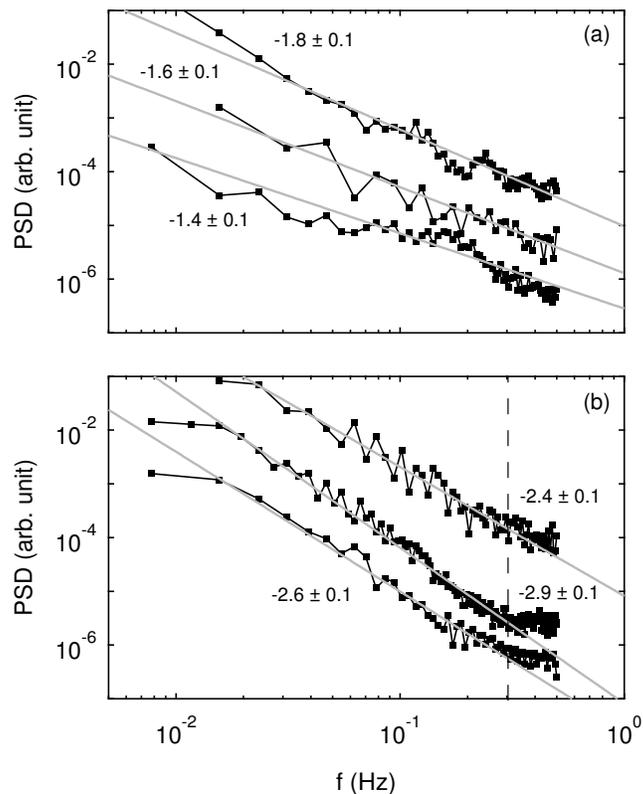


FIGURE 5.14 – PSD of the the shear rate signal $\dot{\gamma}(t)$ in the steady-state regime for various applied shear stresses and corresponding power-law fits $f^{-\alpha}$ (gray lines). (a) In the low-shear regime of the apparent flow curve : $\sigma = 0.1$ Pa and $\alpha = 1.4 \pm 0.1$; $\sigma = 0.3$ Pa and $\alpha = 1.6 \pm 0.1$; $\sigma = 0.5$ Pa and $\alpha = 1.8 \pm 0.1$ from bottom to top. For clarity, the curves for $\sigma = 0.3$ and 0.5 Pa have been shifted by multiplicative factors of 2 and 100 respectively. (b) In the high-shear regime of the apparent flow curve : $\sigma = 0.8$ Pa and $\alpha = 2.6 \pm 0.1$; $\sigma = 1$ Pa and $\alpha = 2.9 \pm 0.1$; $\sigma = 1.5$ Pa and $\alpha = 2.4 \pm 0.1$ from bottom to top. The vertical dashed line at $f = 0.3$ Hz indicates the crossover to a constant PSD due to the experimental noise level at about 10^{-6} , which fixes the upper limit for the fitting domain in frequency. For clarity, the curves for $\sigma = 1$ and 1.5 Pa have been shifted by multiplicative factors of 25 and 100 respectively. Experiments performed in the Couette device described in Sect. 5.2.2.2.

Under shear, Fig. 5.15 evidences strong optical contrast, that we attribute to the presence of shear-induced structures which are less turbid (and therefore appear darker) than the fluid at rest. Such structures are induced throughout the whole apparent flow curve in contrast with the classical scenario for shear banding. Moreover, the interfaces between the initial structure and the shear-induced one are strongly disordered and strongly fluctuate as a function of time whatever the investigated applied shear rate or shear stress. From these optical observations, we conclude that the present micellar system does not display any well-organized shear-banded flow.

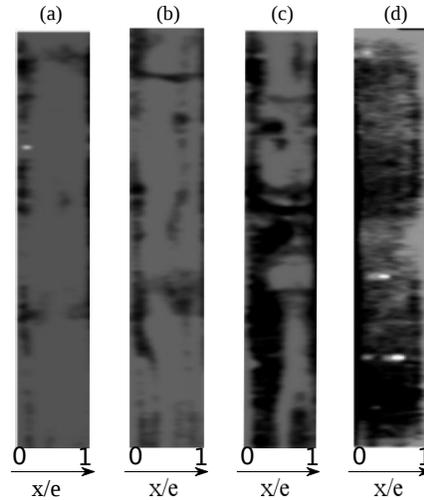


FIGURE 5.15 – View of the gap in the (r, z) plane illuminated by a radial laser sheet for (a) $\dot{\gamma} = 0.5 \text{ s}^{-1}$, (b) $\dot{\gamma} = 3 \text{ s}^{-1}$, (c) $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, and (d) $\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$. The left and the right sides of each picture correspond respectively to the inner (rotating) and outer (fixed) cylinders. The spatial scale is given by the gap size ($e = 1.2 \text{ mm}$). The corresponding steady-state rheological data are shown on the apparent flow curve of Fig. 5.11 with \blacktriangle symbols. Experiments performed in the Couette device described in Sect. 5.2.2.2.

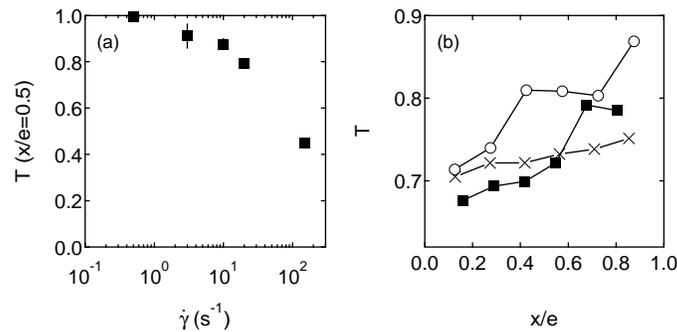


FIGURE 5.16 – (a) Turbidity parameter T as a function of the applied shear rate $\dot{\gamma}$. (b) Spatial distribution of the induced phase as a function of the position in the gap for applied shear rates $\dot{\gamma} = 3 \text{ s}^{-1}$ (\circ), 10 s^{-1} (\times) and 150 s^{-1} (\blacksquare).

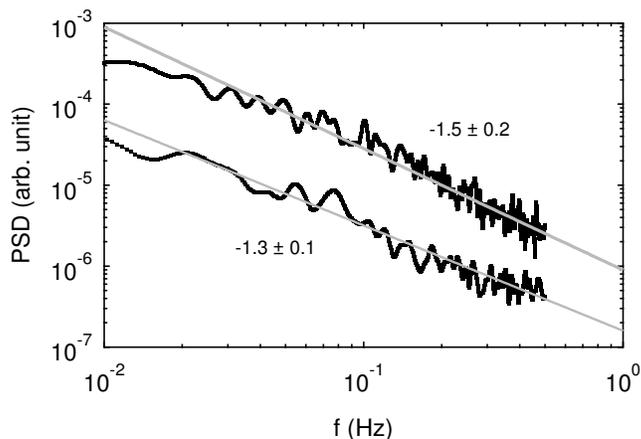


FIGURE 5.17 – PSD of the intensity $I(x/e = 0.5, t)$ in the middle of the gap for two different applied shear rates and corresponding power-law fits $f^{-\alpha}$ (gray lines) : $\dot{\gamma} = 3 \text{ s}^{-1}$ and $\alpha = 1.5 \pm 0.1$ (top) and $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ and $\alpha = 1.3 \pm 0.1$ (bottom). The power-law fits were performed from $f = 0.02 \text{ Hz}$.

From the pictures, we also notice that the amount of induced phase increases with the imposed shear rate. To quantify the amount of shear-induced phase as a function of the shear rate, we introduce a turbidity parameter T defined as

$$T(x/e) = \frac{\langle I(x/e) \rangle_t}{I_{t=0}}, \quad (5.6)$$

where $\langle I(x/e) \rangle$ represents the mean intensity along a vertical line localized at a fixed position x/e in the gap of the Couette cell and averaged over the time interval associated with the fluctuating “steady-state” regime ($t > \tau_{\text{ind}}$). $I_{t=0}$ represents the mean intensity on the same vertical line calculated at time $t = 0$ when the gap is homogeneous. Figure 5.16(a) displays $T(x/e = 0.5)$ as a function of the applied shear rate. We note that T decreases as a function of the applied shear rate. For the lowest investigated shear rates, T remains slightly lower than 1 as suggested by the existence of a few dark zones in fig. 5.16(a), indicating that the induced structures coexist with the initial phase in the three domains of the apparent flow curve. This behavior is very unusual and demonstrates that the apparent steady-state flow curve cannot be interpreted in the framework of the classical shear-banding scenario where the induced phase only nucleates in the stress plateau region.

Furthermore, the spatial organization of the flow strongly differs from the classical separation into two macroscopic bands separated by a sharp interface that, in addition, may undulate along the vorticity direction [149; 150; 151]. Here, the flow appears strongly disordered, apparently without any well-defined spatial organization. In order to study the spatial distribution of the induced phase, we calculate T for different positions x/e across the gap of the Couette cell. Figure 5.16(b) shows that the induced phase is not homogeneously distributed within the gap. The region near the rotor is darker showing that the induced phase spends more time or is more present near the rotor since T increases as a

function of x/e for a given experiment.

We now wish to study in detail the induced phase distribution dynamics. Figure 5.17 displays the PSD of the intensity in the same region of interest used to calculate the turbidity parameter over the period of each experiment. The spectra exhibit a power law decay $f^{-\alpha}$ over two decades in the frequency domain with $\alpha = 1.3 \pm 0.1$ for $\dot{\gamma} = 3 \text{ s}^{-1}$ and $\alpha = 1.5 \pm 0.2$ for $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$. Such a behavior was reported by Fardin *et al.* previously in a wormlike micellar system [15]. We do not display intensity PSDs for shear rates greater than 100 s^{-1} since the sampling of our CCD camera (25 Hz) does not allow for a good resolution of the spatial dynamics when the residence time of the sample in the region of interest becomes very short.

5.2.3.3 Ultrasonic velocimetry

In order to complement optical visualizations, we measure local velocity profiles using ultrasound velocimetry (USV) as described in Sect. 5.2.2.2. To allow for USV measurements, hollow glass spheres are suspended in the wormlike micellar solution to act as acoustic tracers. As shown in Fig. 5.11, the seeding particles do not have a significant impact on the nonlinear rheology. As in previous experiments, a step-like shear rate or shear stress is applied at time $t = 0$. Velocity profiles $v(x, t)$ are then recorded simultaneously to the rheological data.

Time-dependent velocity profiles. Figure 5.18 reports the data collected for an applied shear rate of 2 s^{-1} within the low shear regime of the apparent flow curve. The temporal stress response $\sigma(t)$ shown in Fig. 5.18(a) is quite similar to that of Fig. 5.10(a) except for the absence of decreasing part at short times, which maybe be due to the low value of the applied shear rate in the present case [note also that the horizontal scale is linear in Fig. 5.18(a) while it is logarithmic in Fig. 5.10(a)]. The three velocity time series of Fig. 5.18(b), recorded close to the rotor, in the middle of the gap, and close to the stator respectively, all display a clear transition from a low-fluctuation to a high-fluctuation regime. This transition, which is also evident from the spatiotemporal plot of Fig. 5.19(a), occurs from $t \simeq 1000 \text{ s}$ to $t \simeq 3000 \text{ s}$. The induction time $\tau^{(\sigma)} \simeq 2300 \text{ s}$ deduced from the stress signal is seen to be in good agreement with the data obtained on the sample free of seeding particles in Fig. 5.10(b).

Figure 5.18(c)–(f) show how the velocity profiles evolve in time. At the inception of the flow and for about 1000 s, linear velocity profiles are observed [Figs. 5.18(c) and 5.19(b)]. At the fixed wall ($x = e$), the velocity of the fluid vanishes and it is consistent with that of the moving wall $v_0 \simeq 2.1 \text{ mm.s}^{-1}$ close to the rotor ($x = 0$). In other words, no noticeable wall slip is evidenced during the time interval shown in Fig. 5.18(c), which corresponds to the first part of the temporal evolution of the shear stress.

While the $\sigma(t)$ signal increases for $t = 1000$ – 3000 s , the shape of the velocity profiles changes drastically and fluctuations are seen to increase a lot. In particular, some velocity

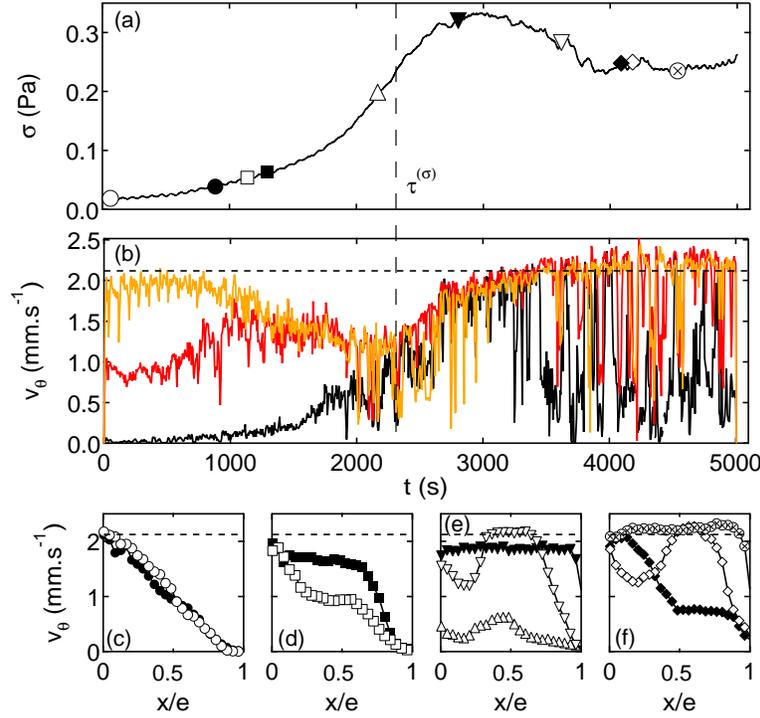


FIGURE 5.18 – (a) Temporal evolution of the shear stress $\sigma(t)$ for an applied shear rate $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$. (b) Temporal evolution of the local velocity $v(x_0, t)$ at different locations $x_0 = 0.12$ (black), 0.5 (red), and 0.9 mm (orange) within the gap. (c)–(f) Individual velocity profiles $v(x, t_0)$ at different times (c) $t_0 = 62$ (○) and 889 s (●), (d) $t_0 = 1142$ (□) and 1299 s (■), (e) $t_0 = 2169$ (△), 2803 (▼), and 3616 s (▽), (f) $t_0 = 4085$ (◆), 4177 (◇), and 4531 s (⊗). The moving cylinder is located at $x = 0$ while the fixed wall is at $x = e$. The vertical dashed lines in (a) and (b) show the induction time $\tau^{(\sigma)}$, which is also reported as a ■ symbol in Fig. 5.10(b). The horizontal dashed lines in (b)–(f) indicate the rotor velocity v_0 . Experiments performed in the Couette device described in Sect. 5.2.2.2.

profiles display highly sheared regions at both walls [□ in Fig. 5.18(d)], which are reminiscent of three-band profiles observed in unstable flows of triblock copolymer micelle solutions [159] and more recently in surfactant wormlike micelles [145]. For $t \simeq \tau^{(\sigma)}$, velocities take similar values across most of the gap [△ in Fig. 5.18(e) and Fig. 5.19(c)], i.e. the sample experiences an apparent plug-like flow except in small regions close to the walls. In our opinion, the velocity profiles shown in Fig. 5.18(d) should not be interpreted as shear banded, since they are very likely to include a significant contribution of the radial component of the velocity vector. Indeed, when a radial velocity component is accounted for, e.g. in terms of Taylor-like vortices, apparent high shear regions close to the walls are expected similar to those seen in Fig. 5.18(d) (see also Fig. 5.21 and discussion below). Moreover, we have shown in a previous work that in the case of weak radial velocities, ultrasonic measurements may indicate linear profiles although the flow is already three-dimensional [145]. Therefore, in the present context of a turbulent flow developing over a typical timescale

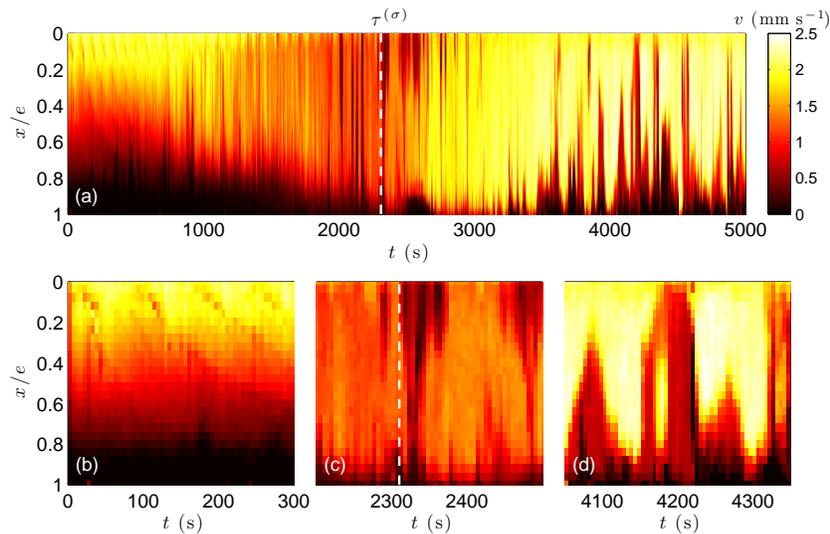


FIGURE 5.19 – Spatiotemporal plot of the velocity data $v(x, t)$ recorded for an applied shear rate $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$. (a) Full data set. (b,c,d) Enlargements over specific time intervals of duration 300 s corresponding respectively to the initial regime with linear velocity profiles, to the transition regime, and to the steady-state regime. The moving cylinder is located at $x = 0$ while the fixed wall is at $x = e$. The vertical dashed lines in (a) and (c) show the induction time $\tau^{(\sigma)}$. Same experiment as in Fig. 5.18.

$\tau^{(\sigma)}$, we suspect that the flow is not purely orthoradial well before $\tau^{(\sigma)}$ and possibly even right from the start up of shear as suggested by transient optical visualizations (not shown).

At long times, the mean effective stress reaches a steady value as discussed in Sect. 5.2.3.1. The most remarkable feature of the steady-state flow is its highly fluctuating nature. This is illustrated both in the velocity time series of Fig. 5.18(b) and in the spatiotemporal diagram of Fig. 5.19(d) (see also supplementary movie[†]). We notice that apparently unsheared regions can be identified in some parts of the gap [■ in Fig. 5.18(d) and ▽ in Fig. 5.18(e)] and sometimes over the whole gap leading to apparent plug-like flow [▼ in Fig. 5.18(e)]. Some profiles even show a spectacular increase of $v(x, t)$ with x , i.e. apparent negative local viscosity [▽ in Fig. 5.18(e) and ◇ in Fig. 5.18(f)] or local velocities larger than that of the rotor [⊗ in Fig. 5.18(f)]. Moreover, dramatic slip is commonly encountered in the fluctuating regime at the rotor [△ in Fig. 5.18(e)] as well as at the stator [⊗ in Fig. 5.18(f)]. Let us emphasize again that a disordered, unstable flow is observed here at a low shear rate of 2 s^{-1} , below the apparent stress plateau in the flow curve. Similar measurements were performed over the whole flow curve and the asymptotic behaviour remained qualitatively the same whatever the value of the applied shear rate as well as under controlled shear stress. More details on the steady-state regime are given in the next paragraph.

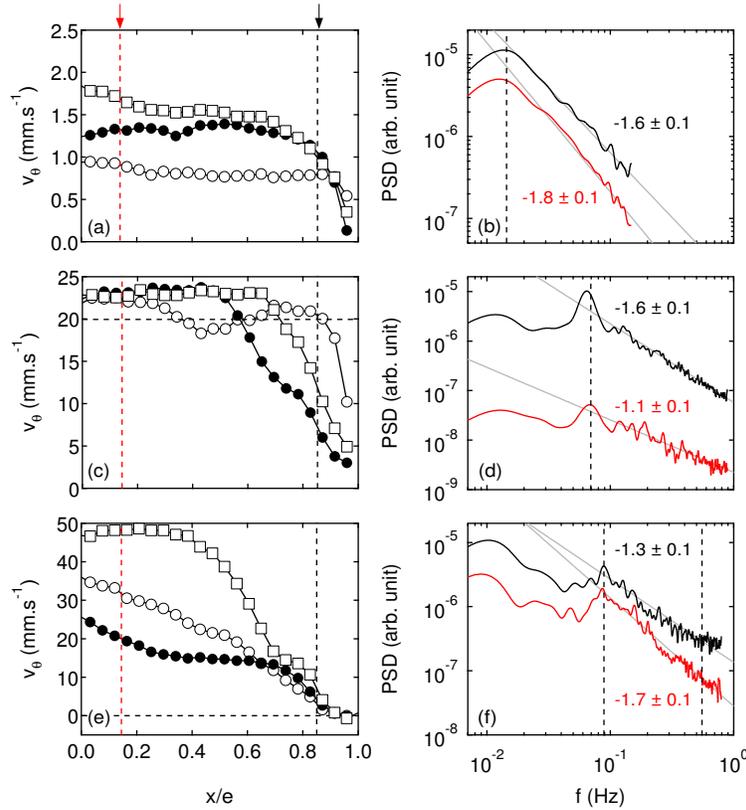


FIGURE 5.20 – (a,c,e) Individual velocity profiles $v(x, t_0)$ in the steady-state regime and (b,d,f) PSDs of the velocity signal $v(x_0, t)$ at two different locations x_0 , close to the rotor ($x_0/e = 0.14$ mm, bottom curve in red) and close to the stator ($x_0/e = 0.85$ mm, top curve in black), together with the corresponding power-law fits $f^{-\alpha}$ (gray lines). Experiments performed under controlled (a,b) shear stress $\sigma = 0.2$ Pa, (c,d) shear rate $\dot{\gamma} = 20$ s⁻¹, and (e,f) shear stress $\sigma = 0.8$ Pa. The vertical dashed lines in (a,c,e) show the positions $x_0/e = 0.14$ mm (in red) and $x_0/e = 0.85$ mm (in black). The horizontal dashed lines in (c) and (e) indicates the constant velocity v_0 of the rotor and $v = 0$ respectively. The vertical dashed lines in (b,d,f) show the limits of the fitting domain in frequency. The values of the decay exponents are indicated on the graphs. Experiments performed in the Couette device described in Sect. 5.2.2.2.

Velocity profiles in the steady state. In order to further describe the steady state, Fig. 5.20(a), (c), and (e) show examples of instantaneous velocity profiles recorded at a fixed location along the vorticity direction and gathered in the three different regimes of the apparent flow curve. All velocity profiles are taken after the transient regime and correspond to the “steady state” i.e. for $t > \tau^{(\sigma)}$ and $t > \tau^{(\dot{\gamma})}$. Velocity profiles in the high and low shear regimes of the flow curve are recorded under imposed shear stresses of $\sigma = 0.2$ Pa and $\sigma = 0.8$ Pa respectively [Fig. 5.19(a) and (e)]. Velocity profiles in the apparent stress plateau are recorded under an applied shear rate of $\dot{\gamma} = 20$ s⁻¹ [Fig. 5.20(c) and supple-

mentary movie[†]].

In all cases, instantaneous velocity profiles that are recorded present an almost flat unsheared portion close to the rotor. These profiles are similar to that reported with ■ symbols in Fig. 5.18(d) where the highest local shear rates are also reached near the stator. The presence of an apparently unsheared band at the rotor is rather striking. Since the local shear stress is larger at the rotor due to the curvature of the Couette cell, it suggests that the local shear stress decreases with the local shear rate, a situation known to be mechanically unstable [147]. However, once again, the huge fluctuations of the velocity field prevent us from interpreting our data in the framework of viscometric flow. Moreover, as recalled above, USV measures the projection of the velocity vector along the acoustic axis [14] so that, in general, $v(x, t)$ is a combination of both tangential and radial components. This can also explain why velocities significantly larger than the rotor velocity are observed over long time intervals [Fig. 5.20(c) and supplementary movie[†]]. To us, the shape of the velocity profiles provides another confirmation that, in the steady state, the flow is three-dimensional with turbulent fluctuations. In this case, extracting a local shear rate and a local flow curve from USV measurements is impossible.

At this stage, direct visual inspection of the transparent Couette device reveals that the flow is also heterogeneous along the vertical direction. A vertical stratification is typically observed with alternately off-white and darker macroscopic domains of thickness of about 1 mm. Such a stratification is observed over the whole flow curve during the transition regime and persists in the steady-state. Figure 5.21 shows a picture of the velocity – vorticity plane taken in the steady-state regime at $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$. The bands are not well organized and fluctuate strongly in time. In the above visualizations, it is not clear whether the optical contrast arises from the micellar aggregates themselves or from the migration of the seeding particles into a roll-like structure. Still, whatever the nature of the optical contrast, such a structure of bands stacked along the vorticity direction provides yet stronger support for a three-dimensional unstable flow.

Finally, we also note some similarities between the present velocity profiles and turbulent flows in Newtonian fluids : the flat portions close to the rotor are reminiscent of the logarithmic shape of turbulent Newtonian velocity profiles near a surface [160]. It may be worth investigating such a similarity from the theoretical side in future studies. Besides, such a behaviour could be related to the existence of a viscoelastic boundary layer [157; 158].

Velocity fluctuations in the steady state. Let us now focus on the velocity fluctuations. To characterize the statistical features of the disordered flow, we show in Fig. 5.20(b), (d), and (f) the PSDs of the local apparent azimuthal velocity for two different positions x_0 in the gap, close to the rotor ($x_0/e = 0.14$, in red) and close to the stator ($x_0/e = 0.85$, in black). All PSDs display a maximum at low frequencies and vary as decreasing power laws $f^{-\alpha}$ when the frequency is increased. The spatially-resolved values of α are shown as a



FIGURE 5.21 – Visual appearance of the EDAB wormlike micellar solution sheared at $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ in the transparent Couette cell described in Sect. 5.2.2.2. The picture shows the velocity – vorticity plane after the induction period. The sample is seeded with 0.3 wt. % hollow glass spheres for the purpose of USV measurements.

function of the position across the gap in Fig. 5.22. In spite of a lack of statistics due to the rather low sampling rate of velocity profiles which ranges between 0.2 and 1 Hz depending on the applied variable, our study allows us to evidence two major points. First, under imposed shear stress, the exponent of the power law seems to decrease with the applied stress : we find mean values of $\alpha \simeq 1.7 \pm 0.2$ at $\sigma = 0.2 \text{ Pa}$ [Fig. 5.20(b) and Fig. 5.22(a)] and $\alpha \simeq 1.5 \pm 0.2$ at $\sigma = 0.8 \text{ Pa}$ [Fig. 5.20(f) and Fig. 5.22(c)]. Second, we note that α varies significantly across the gap : under an imposed shear rate $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, it increases from 1.1 ± 0.1 near the rotor to 1.6 ± 0.1 close to the stator [Fig.5.20(d) and Fig. 5.22(b)] while it decreases from 1.7 ± 0.1 near the rotor to 1.3 ± 0.1 close to the stator [Fig.5.20(f) and Fig. 5.22(c)] under an imposed shear stress $\sigma = 0.8 \text{ Pa}$. These values are consistent with those inferred from the fluctuations of the reflected light intensity in Sect. 5.2.3.2 (see Fig. 5.17). The fact that α tends to 1 near the rotor is not surprising since, under controlled shear rate, the rotor velocity v_0 is held fixed so that fluctuations of the fluid velocity in the vicinity of the rotor are likely to be much less turbulent than in the bulk.

In order to compare PSDs of the local velocity to PSDs of global rheological data, Fig. 5.23 displays the PSDs of the global shear rate $\dot{\gamma}(t)$ measured simultaneously to the velocity profiles for imposed shear stresses of $\sigma = 0.2 \text{ Pa}$ and $\sigma = 0.6 \text{ Pa}$. As recalled in Eq. (5.2), the shear rate recorded by the rheometer is proportional to the rotor velocity $v_0(t) = R_1\Omega(t)$. Therefore, when compared to the fluid velocity close to the rotor, it simply includes an additional contribution of the slip velocity at the rotor. As this slip velocity remains small, we expect this contribution to be low and the statistics of $\dot{\gamma}(t)$ to reflect those of the local velocity close to the rotor. Figure 5.23 shows that this is indeed the case : the trends followed by the PSD of $\dot{\gamma}(t)$ is actually very close to those of the USV velocity measurements near the rotor. We find that the exponent is close to 2 in the low shear regime ($\sigma = 0.2 \text{ Pa}$) and takes a smaller value of about 1.4 in the high shear regime ($\sigma = 0.8 \text{ Pa}$).

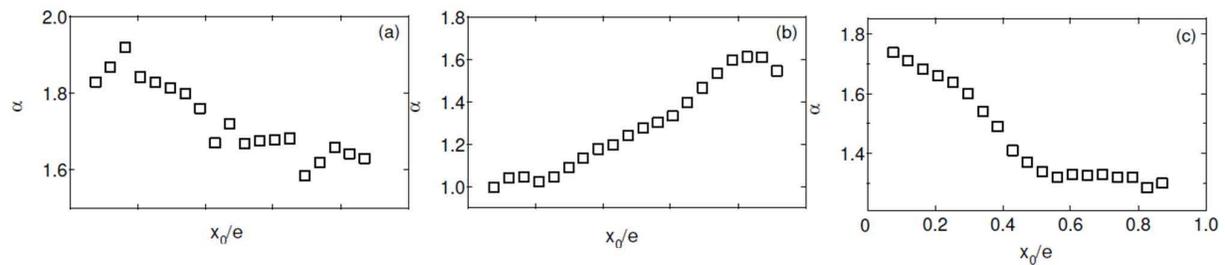


FIGURE 5.22 – Exponent α deduced from the best power-law fits $f^{-\alpha}$ of the PSDs of the velocity time series $v(x_0, t)$ as a function of the position x_0/e across the gap. Same experiments as in Fig. 5.21 : (a) applied shear stress $\sigma = 0.2$ Pa, (b) applied shear rate $\dot{\gamma} = 20$ s $^{-1}$, and (c) applied shear stress $\sigma = 0.8$ Pa.

Note that, although we did not investigate stresses above 0.8 Pa with USV, this trend is opposite to that reported in Fig. 5.14 for shear rate signals under imposed shear stress, where we found $\alpha \simeq 1.4$ for $\sigma = 0.2$ Pa and $\alpha \simeq 2.6$ for $\sigma = 0.8$ Pa. More experiments are needed to decide whether or not such a discrepancy is due to subtle differences in the samples, in the Couette cell, or in the statistics used in the two different data sets.

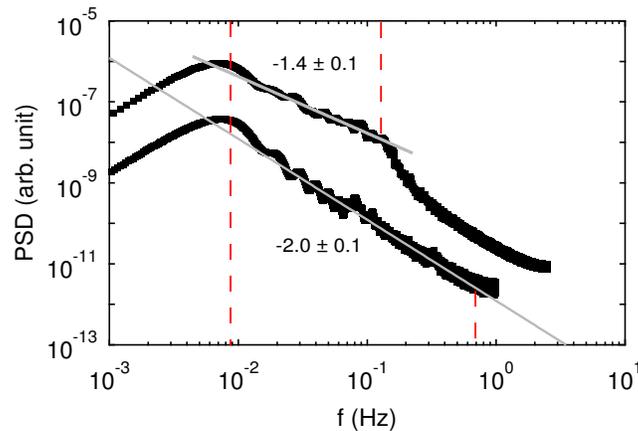


FIGURE 5.23 – PSD of the the shear rate signal $\dot{\gamma}(t)$ in the steady-state regime under controlled shear stresses and corresponding power-law fits $f^{-\alpha}$ (gray lines) : $\sigma = 0.2$ Pa and $\alpha = 2.0 \pm 0.1$ (bottom curve); $\sigma = 0.8$ Pa and $\alpha = 1.4 \pm 0.1$ at low frequency ($f < f_c = 0.15$ Hz, top curve). The vertical dashed lines indicate the limits of the fitting domains. Same experiments as in Fig. 5.21(a,b) and (e,f).

5.2.4 Discussion and concluding remarks

Let us first summarize the main features of our results. The apparent steady-state flow curve displays three distinct regimes : two apparent shear-thinning regimes at low and high shear rates separated by an apparent stress plateau. Such a flow curve may be taken for

the signature of shear banding as in other classical wormlike micelles solutions. However, optical visualizations and velocity measurements indicate that the situation is completely different in our betaine surfactant solution. Indeed, this system exhibits strongly fluctuating turbidity patterns as well as turbulent, three-dimensional velocity profiles over the entire flow diagram, even for applied shear rates as low as 3 s^{-1} . Therefore, the apparent flow curve and the apparent stress plateau reported in Fig. 5.11 cannot be interpreted in the framework of standard shear banding. A possible explanation of this phenomenon, which is further supported by the large level of fluctuations in the rheometric data, lies in the alteration of the rheological measurements by flow instabilities. In the discussion below, we focus on the possible origin of such instabilities and interpret our results in terms of elastic turbulence.

It is well-known that unstable flows dissipate more energy than laminar flows, which may alter the measurements of the rheological properties [6]. Indeed, global rheometry assumes a steady, homogeneous laminar flow. Under such assumptions, the torque applied on the rotating tool and its angular velocity are related to the mean shear stress and mean shear rate respectively. However, unstable, disordered flows do not fulfill the previous assumptions, which implies that the rheological measurements no longer correspond to the mean shear stress and mean shear rate borne by the flow. The shear stress required to maintain a given shear rate rather involves two contributions : the classical viscous contribution and the extra dissipation due to the turbulent flow.

For instance, in Newtonian fluids, an apparent shear thickening behaviour is reported in a Couette cell for angular velocities higher than a critical value. This corresponds to the onset of Taylor-Couette vortices due to the inertial centrifugal force [161]. In our case, this inertial Taylor-Couette is very unlikely due to the vanishingly small Reynolds numbers. Instability is rather much more likely to arise from elastic forces. Indeed, even though precise measurement of the normal stresses cannot be achieved due to the flow instability itself, our experiments evidenced rather strong normal forces (Fig. 5.12). Such high values are striking for wormlike micellar systems. The cryo-TEM picture of Fig. 5.7 shows that wormlike micelles in our EDAB system are straight and longer than a few microns. The very long relaxation time also suggests that micelles are, in some sense, “frozen” on the experimental timescale. In other words, our system looks more like a concentrated suspension of stiff fibers than conventional wormlike micelles and large normal forces are likely to arise from the “contacts” between these frozen wormlike micelles.

Different types of elastic instabilities have been discussed in the literature [162]. On the one hand, bulk elastic instabilities may occur due to curved streamlines [163; 61; 164; 156]. On the other hand, in the context of shear banding systems, one may also expect an interfacial instability, due to the presence of the two coexisting phases. Both scenarios are recalled and discussed in the following.

Bulk instabilities are driven by the same force which causes rod climbing of a highly elastic polymer fluid : the stretching of the polymer molecules in the azimuthal direction

leads to a negative normal stress difference N_1 that, coupled to the streamline curvature, produces a volume force N_1/R , where R is the radius of curvature, acting inwards in the radial direction [140]. These instabilities which can be triggered at negligible Reynolds number in various flow geometries with curved streamlines, result from the elastic nonlinearities in the constitutive equations. In the case of the Taylor-Couette flow and in the small-gap limit, linear stability analysis of the UCM and Oldroyd-B models have shown that the purely elastic instability can be triggered when $(e/R_1)^{1/2}Wi > M_c$, where e is the gap width, R_1 the outer radius of the Couette cell, and Wi the Weissenberg number [59; 61]. Wi can be expressed, in the framework of these models, as the ratio of the first normal stress difference to the shear stress $\overline{N}_1/\overline{\sigma}$ [163; 61; 62; 155]. The numerical value of the threshold M_c depends on the constitutive model. One finds $M_c = 5.92 \pm 0.02$ for both the upper-convected Maxwell model [59] and the Oldroyd-B model [140] when the shear viscosity of the solvent is half that of the sample [61]. From an experimental point of view, critical values of the Weissenberg number have been found to range typically between 1 and 10, depending somewhat on the details of the fluid rheology (shear-thinning, spectrum of relaxation times, etc.) [165; 61; 166].

In our case $(e/R_1)^{0.5} = 0.2$ or 0.3 depending on the Couette device used for the present experiments. Considering the fact that Weissenberg numbers are always greater than 30 [see Fig. 5.12(b)], the flow is expected to be unstable over the whole range of investigated shear rates. Even though the values of the shear stress and normal forces are altered by the instability, the critical value is likely to be reached and the hypothesis of a bulk elastic instability is thus highly plausible.

Normal forces may also induce interfacial instabilities. Indeed, flat interfaces between two fluids with different viscoelastic properties can become unstable due to the normal stress imbalance across the interface [167; 168; 169]. These instabilities often occur in co-extrusion where different polymers are melted in separate screw extruders and then flown simultaneously in the extrusion nozzle [164]. Undesirable wavy interfaces are sometimes observed between the adjacent polymer layers both during the flow and in the final product [170]. In the shear-banding regime, usual wormlike micelle systems exhibit two phases, the highly elastic shear-induced phase and the initial phase. The interface between the shear bands is likely to be destabilized by the jump in the first and/or the second normal stress difference. However, as discussed above in Sect. 5.2.3.2 and 5.2.3.3, it is not clear whether the EDAB system considered in this paper forms two distinct phases. In particular, direct observations of the sheared sample show turbulent turbidity patterns over the whole range of shear rates. Still, this behaviour might be the result of an interfacial instability far above the threshold.

Extending the pioneering work of Fielding [171] to non-axisymmetric flow, Nicolas and Morozov [162] have shown, for a given set of fluid parameters that the nature of the instability depends on the applied shear rate: very close to the beginning of the stress plateau, they found that the interfacial mode dominates, while most of the stress plateau is unstable

via the bulk mode. These calculations were performed using the diffusive Johnson-Segalman model. In order to determine whether the instability arises from interfacial or bulk modes, Nicolas and Morozov constructed an auxiliary Taylor-Couette system that models only the highly sheared band of the original flow and they compared the eigen-spectra in the classical flow and in the auxiliary system. It is obviously not possible to use the same technique in an experiment.

From an experimental point of view, we could only address the statistical features of the turbulent flow, and in particular the power spectral density functions of the various measured quantities (shear stress, shear rate, local velocity, local turbidity). All the PSDs presented in this paper exhibit a power-law decay and, in a first approximation, follow the same trend : whatever the measured quantity and the type of experiments, the decay exponent α lies between 1 and 2 at low shear rates (below and within the apparent stress plateau in the steady-state flow curve), and between 2 and 3 at higher shear rates (at least near the rotor). This increase in the decay exponent could suggest that the nature of the instability changes when the shear rate is varied, as mentioned by Nicolas and Morozov [162]. Even though we do find values of α close to 3 in some cases [see Fig. 5.14(b)], we do not believe that the criterion of Lebedev and Fouxon [73] can be directly used to conclude about the elastic instability as the cause of turbulent flows for two main reasons. First, the amplitude of the fluctuations is high. Although the global rheological quantities (shear stress or shear rate) exhibit fluctuations of about only 10%, the velocity profiles fluctuate a lot. Even their shape is highly fluctuating. At a given location, the fluctuations of local velocities in the steady state are on the order of 100% (see Figs. 5.18–5.20). This difference between local and global measurements might originate from the fact that global measurements are a spatial average of the turbulent flow. The Fouxon and Lebedev criterion relies on the hypothesis that the turbulence is convected. Given the high level of local fluctuations, we cannot ensure that this hypothesis is satisfied : spatial and temporal spectra may well be different in our case. Note that the question of the validity of the Taylor hypothesis in smooth random flow has already been discussed [172].

Another striking observation lies in the fact that the decay exponents of the PSDs change inside the gap (see Fig. 5.22). This suggests that the turbulence is spatially inhomogeneous. Second, the presence of interfaces in the system, revealed experimentally by turbidity patterns, is very likely to modify the PSDs in bulk instabilities. Lebedev and Fouxon's calculations assume an homogeneous Oldroyd-B system, which is probably rather far from our EDAB wormlike micellar system. Contrary to a homogeneous elastic fluid where the dissipation occurs mainly at the largest length scale, interfaces and/or heterogeneous properties in our system most probably add smaller length scales, which may slow down the decay of the PSD. Therefore, although the measured exponents do not satisfy the criterion of Fouxon and Lebedev, we cannot discard the hypothesis of a bulk elastic turbulence.

Additional theoretical work dealing with developed interfacial instabilities or with heterogeneous elastic fluids seems to be necessary in order to conclude about the origin of the

turbulent flow in highly elastic wormlike micelles. We are not aware of such simulations or theoretical predictions.

In conclusion, we have studied a highly elastic wormlike micellar solution made of a betaine surfactant. We have shown that flow instability and turbulence alter the rheological measurements that cannot be analyzed in the classical shear-banding framework for wormlike micelles. No stabilization of the flow is ever observed. We have characterized the statistical properties of the turbulent flow through power spectral density measurements and found that the velocity PSDs change both with the shear rate and with spatial location in the Couette cell. The presence of interfaces is also likely to modify the decay exponent of the PSDs. These measurements suggest that interfacial instability modes or at least the presence of interfaces plays a role, especially at low shear rates where the decay exponents are significantly lower than those predicted for a bulk elastic instability. To resolve this issue fully, it would be extremely interesting to perform a series of numerical simulations and to calculate the PSDs of the velocity field in the turbulent flow. From the experimental point of view, the study of this system in straight channel might help to get a more comprehensive picture of elastic instability in wormlike micelles. These studies are under way.

5.3 Discussion générale

Nous venons de montrer que lorsque pour une solution très élastique, le rhéomètre fournit des mesures que l'on ne peut pas interpréter en terme de courbe d'écoulement. Sous cisaillement, l'écoulement est élastiquement turbulent et le couple (respectivement la vitesse de rotation) n'est plus lié de façon simple à la contrainte (respectivement le taux de cisaillement).

Fort de cette étude, on s'interroge sur le crédit à donner aux mesures présentées dans la première partie de ce chapitre avec la solution issue de la formulation A à 1%(wt). Nous rappelons que nous avons effectivement mesuré des contraintes normales conduisant à des nombres de Weissenberg supérieurs à 1 sur une large gamme de taux de cisaillement (5.24 (gauche)).

Vérifions ce que prévoit le critère de Packdel-McKinley [61] pour la géométrie cône-plan dans laquelle nous avons effectué les mesures. Pour mémoire ce critère est tel que :

$$\frac{l}{R} \frac{|N_1|}{|\sigma_{shear}|} > M^2. \quad (5.7)$$

Dans une géométrie cône-plan de rayon r et dans la limite des petits angles (ici $\theta=2^\circ$), la vitesse v vaut $r\theta$. Le rayon de courbure vaut $\mathcal{R}=r$. On traduit alors cette relation en une condition portant sur le nombre de Weissenberg :

$$Wi \geq \frac{M^2}{\lambda\theta} \times \frac{1}{\dot{\gamma}}. \quad (5.8)$$

Quand cette condition est satisfaite, l'écoulement est prédit comme étant élastiquement turbulent. Pour la géométrie que nous utilisons, l'angle est de 2° . La constante M pour une géométrie cône-plan est fixée [62] à 4.602. Le temps de relaxation λ du système de micelles géantes de l'étude est estimé à partir de la courbe d'écoulement $(\dot{\gamma}, \sigma)$. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_1$ à partir duquel le plateau de contrainte semble s'amorcer est tel que $\dot{\gamma}_1=1/\lambda$. Ce temps est estimé entre 10 et 20 s^{-1} .

Sur la figure 5.24 (gauche), nous reportons cette condition. Tous les points situés au-dessus de la ligne pointillée noire sont donc issus d'une mesure où l'écoulement est prédit instable par le critère au sein même de la géométrie. Ce sont donc des points pour lesquels la fiabilité de la mesure est à remettre en question. Dans le cas de la solution issue de la formulation A à 1%(wt), cette frontière de stabilité se situe entre 7 et 10 s^{-1} quelle que soit la salinité de la solution. Au delà de ce taux de cisaillement critique, un doute existe quant à la fiabilité de la mesure.

Sur la figure 5.25 nous présentons les signaux temporels de contrainte obtenus pour les solutions A et B en réponse à un taux de cisaillement de 15 s^{-1} . On constate que les signaux sont sans commune mesure. Même à ce faible taux de cisaillement, le temps d'induction pour la solution issue de la formulation B présente un temps de mise en régime de l'ordre de 1800 s, alors que pour la solution issue de la formulation A ce temps est de l'ordre de 100 s. Aussi, pour la solution B, nous notons que l'amplitude du signal de contrainte est très grande même dans l'état "stationnaire". Pour la solution A, le signal de contrainte

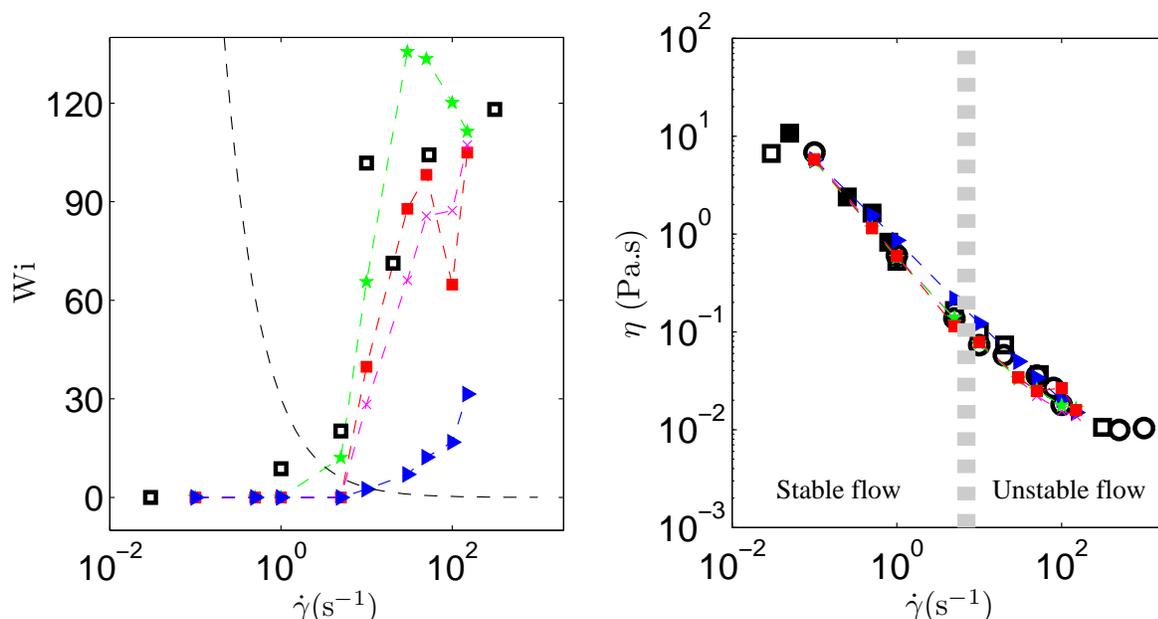


FIGURE 5.24 – Mesure au cône-plan(\square) et Couette (\circ). $[\text{NaCl}] = 5 \text{ g/L}$: (\star). $[\text{NaCl}] = 20 \text{ g/L}$: (\blacksquare). $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g/L}$: (\times). $[\text{NaCl}] = 50 \text{ g/L}$: (\blacktriangleright). (gauche) Nombre de Weissenberg Wi en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Solution issue de la formulation A - 1%(wt) dans l'eau distillée. Le trait noir discontinu repère la limite de stabilité de l'écoulement prévue par le critère de Packdel-McKinley. (droite) Viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Le trait gris discontinu repère la limite de stabilité de l'écoulement prévue par le critère de Packdel-McKinley.

se stabilise autour d'une valeur moyenne avec une amplitude très faible. L'hypothèse de laminarité de l'écoulement est donc satisfaite pour la solution A alors que c'est loin d'être le cas pour la seconde solution B.

Le critère de Packdel nous invite donc à pondérer nos conclusions quant aux tendances observées dans la première partie de ce chapitre avec la solution A. On est effectivement à la limite de stabilité prévue par le critère dans la gamme la plus haute de cisaillement sondée. Cependant les signaux de contraintes nous invitent à croire en ces mesures.

À ce stade, on peut s'interroger sur les conséquences d'une telle élasticité sur l'écoulement dans une géométrie rectiligne. C'est l'objet du chapitre 4.

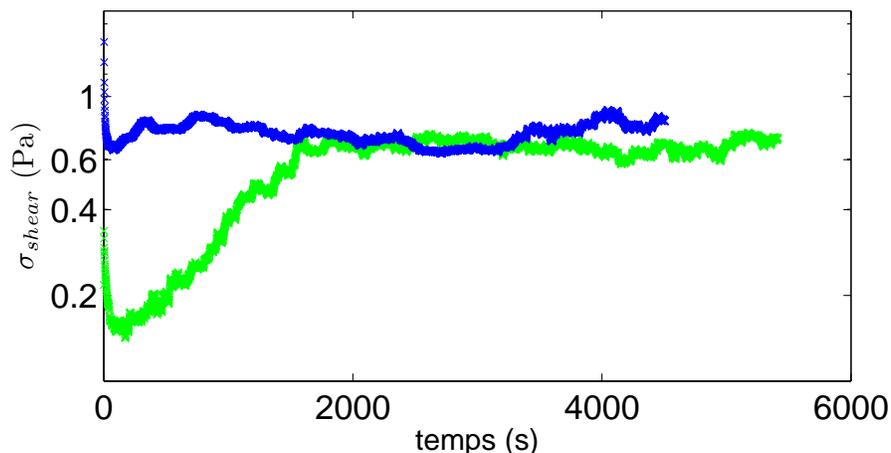


FIGURE 5.25 – Contrainte de cisaillement en fonction du temps en réponse à un taux de cisaillement de 15 s^{-1} . (\times) : formulation A à 1%(wt) d'actif dans l'eau DI, (\times) : formulation B à 0.2% d'actif dans l'eau DI.

5.4 Conclusion

Nous venons de montrer que ces systèmes de micelles géantes peuvent développer des contraintes normales largement supérieures aux contraintes de cisaillement. Notre étude a mis en avant deux paramètres permettant de moduler l'élasticité de la solution : la longueur de la chaîne carbonée de la partie hydrophobe de la molécule de tensioactif et la salinité de la saumure.

Pour le système le plus élastique que nous ayons étudié, les mesures au rhéomètre laissent entrevoir une courbe d'écoulement qui s'apparente à celle d'un système de micelles géantes classique. En considérant les nombres de Weissenberg que l'on mesure et la courbure des géométries, le critère de Packdel McKinley prédit que l'écoulement de ces solutions est instable au sein même de la géométrie sur une large gamme de taux de cisaillement. Dès lors, les mesures au rhéomètre ne sont plus interprétables en terme de courbe d'écoulement.

Les expériences de rhéologie optique ont montré que le plateau de cisaillement n'est pas la conséquence de bandes de cisaillement. Aussi, nos mesures de vélocimétrie ultra-sonore ont confirmé que les profils de vitesse décrits par une telle solution en cellule de Couette fluctuent dans le temps et dans l'espace. Dans ces conditions, le rhéomètre n'est plus l'outil adéquat pour mesurer la rhéologie d'une telle solution et des expériences de rhéologie locale sont nécessaires.

On peut également s'interroger sur l'effet de la courbure de la géométrie sur la stabilité de l'écoulement de solution très élastique. C'est l'objet de l'étude que nous menons dans le chapitre 6. Nous étudions l'écoulement dans un microcanal droit de deux solutions élastiques de polymère. Nous présentons également des résultats obtenus avec ces systèmes de micelles géantes d'autre part.

Chapitre 6

Ecoulement d'une solution élastique en géométrie rectiligne

Résumé

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'écoulement d'une solution aqueuse de polymères concentrée rhéofluidifiante et élastique dans un canal droit.

Nous avons mesuré les profils de vitesse de cette solution grâce à une technique de vélocimétrie par imagerie de particules fluorescentes (PIV). L'écoulement se tient dans un canal droit à fort rapport d'aspect.

Nous montrons que les courbes d'écoulement obtenues à partir des profils de vitesse ne peuvent être décrites par une unique loi de puissance $\sigma = A\dot{\gamma}^n$. Aussi, nous mettons en évidence l'existence de fluctuations de vitesse importantes.

Nous effectuons **un traitement statistique** de ces fluctuations en calculant les fonctions densité spectrale de puissance (**PSD**) des signaux temporels de vitesse. Nous montrons que ces spectres décroissent en fonction de la fréquence selon une loi de puissance du type $f^{-\alpha}$. L'exposant α prend des valeurs caractéristiques de la turbulence élastique que nous discutons à la lumière des études théoriques et expérimentales qui existent en géométrie courbe notamment.

Enfin nous traçons ces profils de vitesse dans un système de coordonnées réduites dites "du mûr" (y^+, u^+). Nous montrons qu'il existe une zone sur laquelle **la vitesse présente une croissance logarithmique**. Une telle tendance est observée dans le cadre de la turbulence inertielle illustrée par la loi de Von Kàrmàn.

Nous avons souligné au chapitre 4 que la rhéofluidification et le glissement avaient des conséquences sur la digitation en milieu poreux. Ces résultats ont été obtenus avec des solutions de polymères diluées. Nos mesures du chapitre 3 montrent que lorsque l'on augmente la concentration, ces solutions développent des forces élastiques.

Dans ce chapitre, on se pose la question de savoir quelles sont les conséquences de l'élasticité sur l'écoulement d'une solution de polymères concentrée en canal droit.

6.1 Matériel et méthodes

6.1.1 Solutions de l'étude

Dans ce chapitre l'étude porte sur l'écoulement d'une solution aqueuse de HPAM-18M en régime concentré à 4000 ppm dans l'eau distillée. Des traceurs fluorescents sont dilués à très basse concentration volumique ($\simeq 10^{-5}$ %wt) de telle sorte que la rhéologie des solutions ne soit pas affectée. Les traceurs sont des billes de latex fluorescentes marquées à la fluorescéine de $1 \mu\text{m}$ de diamètre (Invitrogen FluoSphères).

A cette concentration, le matériau présente un comportement rhéofluidifiant comme le présente la figure 6.1(gauche). Nous ajustons une telle tendance par une loi de puissance du type $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ avec $n=0.21$ et $A=3.73$ U.S.I.

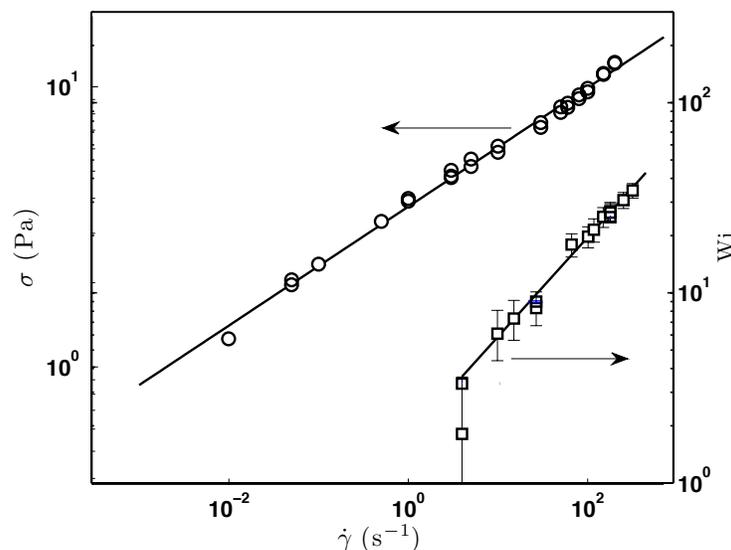


FIGURE 6.1 – HPAM-18M à 4000 ppm dans l'eau distillée. (○) : Contrainte de cisaillement (σ) en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. (□) : Nombre de Weissenberg (Wi) en fonction de $\dot{\gamma}$.

Au regard des résultats présentés au chapitre 2, dans cette gamme de concentration, le polymère est en régime semi-dilué enchevêtré. Notons que très récemment, Pan *et al.* [68]

ont fait une étude avec une solution de HPAM très similaire.

Sous cisaillement, ce matériau développe des contraintes normales dont nous mesurons la première composante en géométrie cône-plan (N_1). Dès lors, nous introduisons le nombre de Weissenberg (Wi) tel que $Wi=N_1/2\sigma$. La figure 6.1 présente l'évolution de Wi en fonction du taux de cisaillement. Pour des taux de cisaillement supérieurs à 60 s^{-1} le nombre de Weissenberg est tel que $Wi>1$ et croît linéairement avec le taux de cisaillement. Une telle tendance est ajustée par une loi de puissance $Wi=3.63\dot{\gamma}^{0.43}$. Ce comportement correspond à celui d'un fluide de White Metzner pour lequel $\sigma=G\tau\dot{\gamma}$ et $Wi=\dot{\gamma}\tau$ où τ est le temps de relaxation du fluide et G est le module élastique. Ces deux dernières grandeurs varient selon des lois de puissance en fonction du taux de cisaillement et sont déduites par la mesure de σ et Wi .

6.1.2 Stabilité d'écoulement dans le cône-plan

Les valeurs de σ présentées sur la figure 6.1 sont issues de mesures moyennées sur une période supérieure à 400 secondes. Pour les grands taux de cisaillement, tels que $\dot{\gamma}>50 \text{ s}^{-1}$, le signal temporel de contrainte présente d'importantes fluctuations comme le montre la figure 6.2. Un tel comportement témoigne du déclenchement d'instabilités au sein de l'écoulement dues à la courbure des lignes de courant.

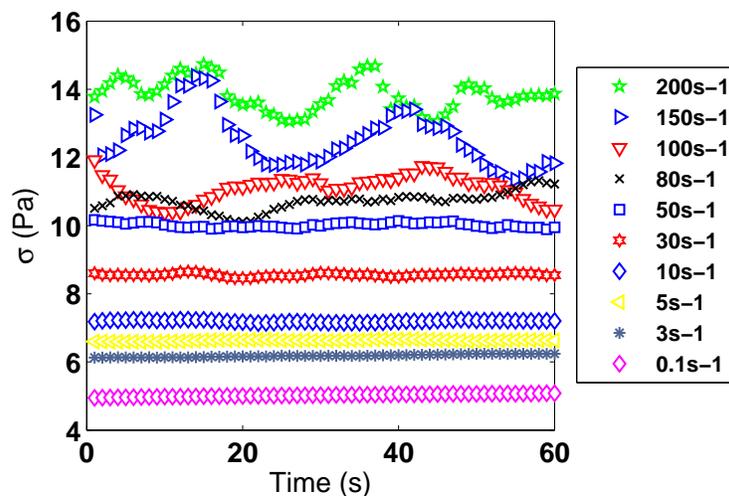


FIGURE 6.2 – Signaux de contrainte σ en fonction du temps (time) pour des taux de cisaillement croissants du bas vers le haut.

Nous regardons ce que prédit le critère de Packdel-Mc Kinley concernant la stabilité de l'écoulement d'une telle solution en géométrie cône-plan. Pour mémoire, le critère est tel que :

$$\sqrt{e/R}.Wi > M_c, \quad (6.1)$$

où e est la taille de l'entrefer, R est le rayon de la géométrie et Wi est le nombre de Weissenberg défini comme $Wi = N_1 / \sigma_{shear}$. M_c est une constante qui dépend de la géométrie. Dans la littérature [62], il est établi que pour un cône-plan ce paramètre est tel que $M_c = 5.92$. En considérant les paramètres de la géométrie, ce critère prévoit que l'écoulement soit instable dès lors que $Wi > 2$. Les mesures effectuées au rhéomètre montrent que cette condition est remplie pour $\dot{\gamma} > 50 s^{-1}$. Il existe donc vraisemblablement un écoulement secondaire responsable d'une dissipation non négligeable.

6.1.3 Dispositif expérimental de micro-PIV

Les profils de vitesse sont mesurés au moyen d'une technique de PIV : Particle Image Velocimetry (velocimétrie par imagerie de particules), adaptée à la microfluidique [173; 174]. Le principe de la PIV consiste à acquérir des couples d'images à une fréquence f dans le plan (xy) du canal. Deux images d'un même couple sont séparées d'un temps δt . On mesure alors le déplacement δx des traceurs fluorescents pendant un temps δt , en différentes positions du canal. On évalue la vitesse du fluide à cette position. Le déplacement d'un traceur entre deux images successives est déterminé par la corrélation d'intensité entre ces deux images. Statistiquement, pour un temps d'acquisition suffisamment grand, des traceurs vont passer sur toutes les positions du canal, ce qui permet de reconstituer le profil de vitesse.

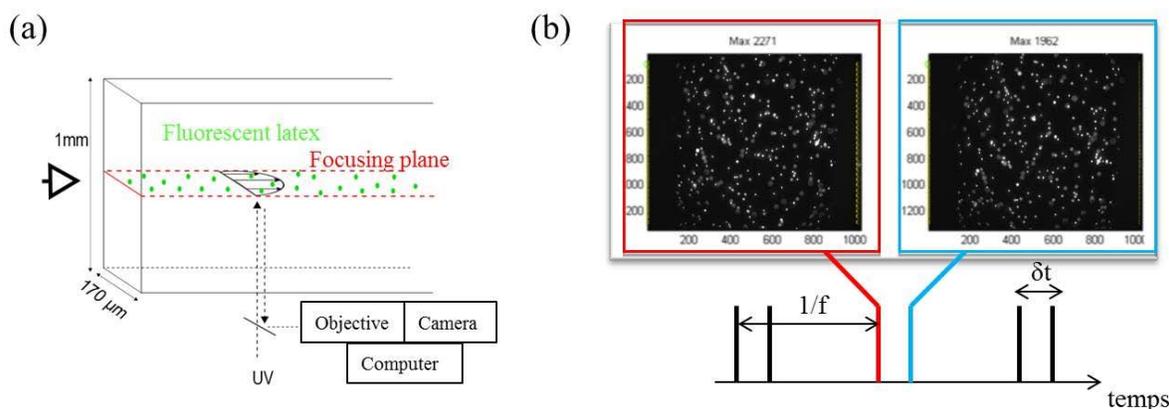


FIGURE 6.3 – (a) Description qualitative du montage de PIV. (b) Principe de la vélocimétrie par acquisition par couple d'image.

La figure 6.3 présente le principe de fonctionnement du dispositif de PIV développé au laboratoire. L'observation se fait via un microscope fluorescent inversé (Olympus IX71). Pour toute l'étude, l'objectif utilisé a un grossissement 60X.

L'illumination est maximale dans le plan focal. C'est l'ouverture numérique NA de l'objectif qui fixe la taille de la "tranche" dans laquelle on regarde. C'est en fait l'épaisseur

du plan focal. On dit que les traceurs qui ne sont pas dans ce plan sont défocalisés. On peut relier la profondeur de champ P_c à l'ouverture numérique de l'objectif par la relation :

$$P_c = \frac{n\lambda}{NA^2}, \quad (6.2)$$

où n est l'indice optique du milieu séparant l'échantillon de l'objectif (l'air dans notre cas) et λ la longueur d'onde d'émission de fluorescence ($\lambda=515$ nm). Nous utilisons un objectif Olympus 60X pour lequel l'ouverture numérique est de 0.7. La profondeur de champ est donc de 1 μm .

De manière à mesurer une vitesse, il faut évaluer la position d'un traceur à deux instants. L'image de ce traceur doit donc être ponctuelle. Classiquement, on estime que le temps de pose doit être environ 10 fois plus petit que le temps entre deux images d'un même couple (δT).

L'acquisition d'images se fait au moyen d'un système développé par la société R&D Vision. Il est constitué d'une caméra couplée à un intensificateur (Hamamatsu) lui-même piloté par un boîtier de synchronisation. Le boîtier de synchronisation permet de contrôler le temps δt entre deux images d'une paire, le temps d'intensification (de pose) ainsi que la fréquence d'intensification f . L'intensité des latex est fonction de ce temps d'intensification et peut être amplifiée par un gain ajustable.

L'acquisition se fait à mi-hauteur du bord et assez loin de l'injection (2 cm) pour s'assurer que les profils de vitesse sont bien établis. Pour avoir une statistique suffisante sur les mesures de vitesse, on acquiert un nombre important de couples d'images (typiquement 4000). Les profils de vitesse que nous présentons sont donc des profils moyens et non instantanés.

6.1.4 Canal microfluidique

Pour l'ensemble de l'étude nous utilisons des puces en verre type "canyon". C'est-à-dire que le canal est nettement plus haut que large ($h \gg e$). De tels rapports d'aspect sont difficilement accessibles par des techniques de microfabrication classiques. Pour fabriquer un tel canal, on utilise des plaques de verre ayant un bord rodé (fig.6.4 (a)). Deux plaques de verre sont assemblées et séparées par un espaceur ("spacer"). C'est l'épaisseur du spacer qui fixe la largeur du canal e (typiquement de 100 à 200 μm). La hauteur du canal h est elle fixée par l'épaisseur des plaques de verre et vaut 1 mm. La puce est alors fermée en collant des plaques de verre au-dessus et en-dessous de l'ensemble. L'une de ces plaques de verre est percée aux deux extrémités du canal pour autoriser l'entrée et la sortie des fluides. L'ensemble est rendu cohésif grâce à de la colle photoréticulable (NOA 81). La description exhaustive du protocole se trouve dans la thèse de C.Masselon [175]. L'inconvénient de cette technique vient du fait que l'on peut difficilement envisager de fabriquer une autre géométrie qu'un canal droit.

Le canal obtenu possède alors deux bords latéraux rugueux et deux bords lisses. L'écoulement dans une telle géométrie peut être assimilé à celui entre deux plaques infinies. L'inté-

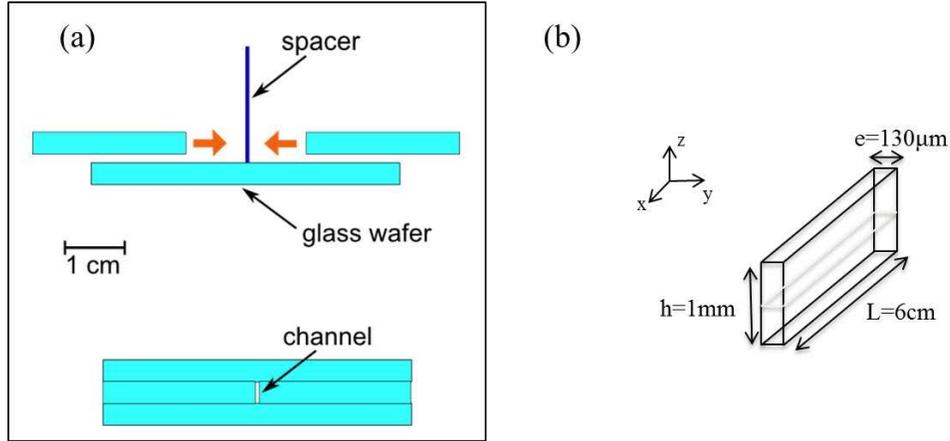


FIGURE 6.4 – (a) Représentation schématique des étapes de fabrication du canal microfluidique. (b) Représentation du canal obtenu (type canyon).

rêt principal vient du fait que l'on est capable d'obtenir le profil de vitesse instantanément.

Une différence de pression est imposée dans le canal pour assurer l'écoulement du fluide dans le canal. On utilise pour cela un régulateur de pression (MFCS 4C Fluigent) entre 5 et 125 mbar.

6.1.5 Prédiction du profil de vitesse

La perte de charge dans le canal ΔP_c et la position dans le canal fixe la contrainte σ subie par le fluide :

$$\sigma(y) = \frac{\Delta P_c}{L} y \quad (6.3)$$

La loi de puissance qui régit l'écoulement du fluide s'écrit :

$$\sigma = A \left| \frac{\partial v}{\partial y} \right|^{n-1} \frac{\partial v}{\partial y}. \quad (6.4)$$

En combinant les équations 6.4 et 6.3 il vient :

$$v(y) = \left(\frac{\Delta P}{AL} \right)^{1/n} \int_0^y y^{1/n}. \quad (6.5)$$

Soit après intégration et en considérant une vitesse de glissement nulle :

$$v(y) = \left(\frac{n}{n+1} \right) \left(\frac{\Delta P}{AL} \right)^{1/n} y^{1/n+1}. \quad (6.6)$$

Cette dernière équation est donc celle qui décrit le profil de vitesse théorique pour un fluide rhéofluidifiant suivant une loi de puissance en bulk : $\sigma = A\dot{\gamma}^n$.

La démarche réciproque fonctionne également. C'est à dire que connaissant le profil de vitesse dans le canal, on peut remonter à la courbe d'écoulement associée. On considère pour cela que le cisaillement local subit par le fluide correspond au gradient de vitesse. Le champ de contrainte $\sigma(y)$ ne dépend que de la perte de charge dans le canal ΔP et de la position dans le canal (eq.6.3).

6.2 Profils de vitesse

La fréquence d'acquisition des profils de vitesse est de 10 Hz et pour la plupart des expériences l'acquisition dure 400 s. Nous avons vérifié que ces mesures de vitesse ne dépendaient pas de la position en x à laquelle se fait l'acquisition. Chaque fois nous avons effectivement fait la mesure à $x=300 \mu m$ et $x=6 \text{ cm}$.

Nous avons vérifié que quelle que soit la pression imposée dans le canal, les forces inertielles sont négligeables devant les forces visqueuses. Le nombre de Reynolds quantifie le rapport de ces deux forces. Il est tel que $Re = \frac{\rho V w}{\eta}$ le nombre de Reynolds est inférieur à 1 où V est la vitesse moyenne du fluide, w l'épaisseur du canal, ρ la masse volumique et η la viscosité de la solution. En considérant une vitesse maximale de 1 cm/s, le nombre de Reynolds est de l'ordre de 0.2.

6.2.1 Correction de Bagley

Quelle que soit la gamme de pression sondée, les profils de vitesse sont des profils bouchons et ont l'allure de ceux décrits par un fluide rhéofluidifiant "classique". Nous avons souligné précédemment que la mesure du profil de vitesse apporte une information sur la rhéologie locale du fluide. La contrainte subie par le fluide est proportionnelle à la perte de charge dans le canal ΔP_c (équation 6.3). Ce gradient de pression dans le canal peut sensiblement différer de la différence de pression ΔP imposée aux bornes du canal microfluidique par le régulateur de pression. Cela provient de la dissipation visqueuse ΔP_e dans les zones d'injection aux extrémités du canal. Ainsi, ces trois grandeurs sont reliées par :

$$\Delta P_c = \Delta P - \Delta P_e. \quad (6.7)$$

En considérant l'équation 6.3, il vient alors :

$$\Delta P = \frac{L\sigma(y)}{y} + \Delta P_e. \quad (6.8)$$

Pour connaître les pertes de charge issues des injections, notre démarche s'inspire de la procédure de Bagley [176]. Pour cela nous avons étudié l'écoulement dans deux canaux microfluidiques de longueurs différentes ($L_1=2.5 \text{ cm}$ et $L_2=6 \text{ cm}$). Nous avons alors mesuré les profils de vitesse décrits par les deux solutions de l'étude à plusieurs différences

de pression. A partir des profils de vitesse on est alors capable d'estimer le taux de cisaillement subi par le fluide aux murs pour une différence de pression ΔP donnée. On fait alors une régression linéaire sur les positions les plus proches du mur. La figure 6.5 présente la différence de pression totale ΔP en fonction de la longueur du canal pour un taux de cisaillement à la paroi donné. Au regard de l'équation.6.8, ΔP_e est la perte de charge pour $L = 0$. Notons que la perte de charge due aux effets d'entrée augmente avec le taux de cisaillement à la paroi comme c'est habituellement le cas pour les corrections suivant la procédure de Bagley. Notons également que ΔP_e représente moins de 15% de la perte de charge totale dans le grand canal et moins de 30% de ΔP dans le petit canal. Cela sous-entend que les recirculations qui existent dans les zones d'injection ne dissipent que peu d'énergie par rapport à l'énergie dissipée par l'écoulement du fluide dans le canal. On retranche alors la quantité ΔP_e à ΔP pour tirer la différence de pression dans le canal ΔP_c .

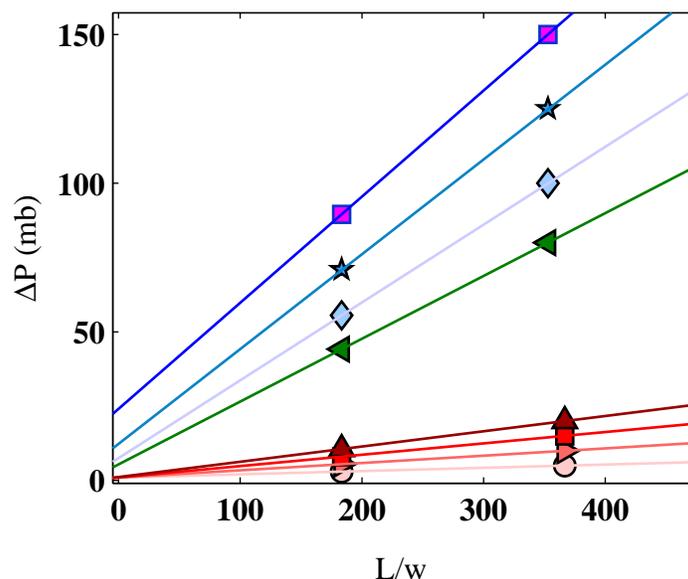


FIGURE 6.5 – Correction de Bagley i.e. la différence de pression totale ΔP en fonction du rapport L/w . Chaque droite correspond à un cisaillement à la paroi donné. Du bas vers le haut $\Delta P=15, 20, 40, 60, 70, 80, 100, 125$ mbar.

Par la suite nous présentons des courbes d'écoulement dans le repère $(\dot{\gamma}, \sigma)$ issues des profils de vitesse mesurés dans le microcanal. A chaque fois, la contrainte est estimée à partir de la différence de pression dans le canal ΔP_c obtenue en suivant la correction proposée par Bagley.

6.2.2 Profils de vitesse

La figure 6.6 présente les profils de vitesse instantanés obtenus pour la solution de HPAM à des valeurs de contrainte à la paroi croissante σ_w . Ces profils ont une forme

caractéristique de ceux attendus pour un fluide rhéofluidifiant, ils sont dits "bouchons". Les expériences peuvent être séparées en deux régimes :

- pour $\sigma_w \leq 4.86$ Pa, les fluctuations sont faibles au regard de la vitesse moyenne mesurée pour chaque position dans le canal. De plus, la contribution de la vitesse de glissement est nettement plus grande, de l'ordre de 80% de la vitesse maximale. Dans cette gamme de contrainte à la paroi, la prédiction du profil de vitesse donné par la loi de puissance qui permet d'approcher la courbe d'écoulement obtenue au rhéomètre (i.e $\sigma = A\dot{\gamma}^{0.21}$), permet d'approcher le profil de vitesse mesuré dans le microcanal.

- pour $\sigma_w \geq 4.86$ Pa, le profil de vitesse prédit par le comportement en cône-plan ne permet plus d'approcher le profil de vitesse mesuré en microcanal. Aussi, le signal de vitesse présente de grandes fluctuations et le glissement à la paroi est de l'ordre de 30% de la vitesse maximale.

La suite de ce chapitre fait l'objet d'une analyse de ces fluctuations.

6.2.3 Fluctuations de vitesse

6.2.3.1 Fluctuations dans la direction x

Ce comportement est associé à une augmentation sensible des fluctuations du signal de vitesse en x et en y .

La figure 6.7 (bas) présente le signal temporel de vitesse normalisé pour les positions au centre du microcanal à des différences de pression croissantes (voir l'illustration 6.7 (haut)). Globalement, ces fluctuations sont très faibles pour une gamme basse de différence de pression. Elles augmentent sensiblement au-delà d'une différence de pression critique de l'ordre de 35 mbar.

La déviation standard du signal de vitesse ($\Delta V_x/V_x$) est représentée en fonction de la contrainte à la paroi (σ_c) sur la figure 6.8. Pour les différences de pressions telles que la contrainte à la paroi est inférieure à 4.86 Pa, le signal temporel de vitesse est relativement stable. Par conséquent, la déviation standard du signal temporel de vitesse augmente brutalement de 0 à 50% de la vitesse moyenne. Ce déclenchement d'instabilité a lieu pour une contrainte à la paroi telle que $\sigma_{wc} = 4.7 \pm 0.2$ Pa. Cela correspond à un nombre de Weissenberg critique Wi_{wc} de 5.8 ± 0.5 .

Ces fluctuations de vitesse sont comparées à celles mesurées pour une solution témoin d'eau/glycerol. Pour cette solution l'amplitude des fluctuations de vitesse est de l'ordre de 3% quelle que soit la différence de pression imposée dans le canal. De telles fluctuations sont attribuées au bruit de mesure.

6.2.3.2 Fluctuations dans la direction y

Nous avons cherché à sonder les trajectoires des latex fluorescents dans la direction transverse à l'écoulement. Cette mesure n'est pas triviale puisque la vitesse transverse v_y des latex est très faible devant v_x .

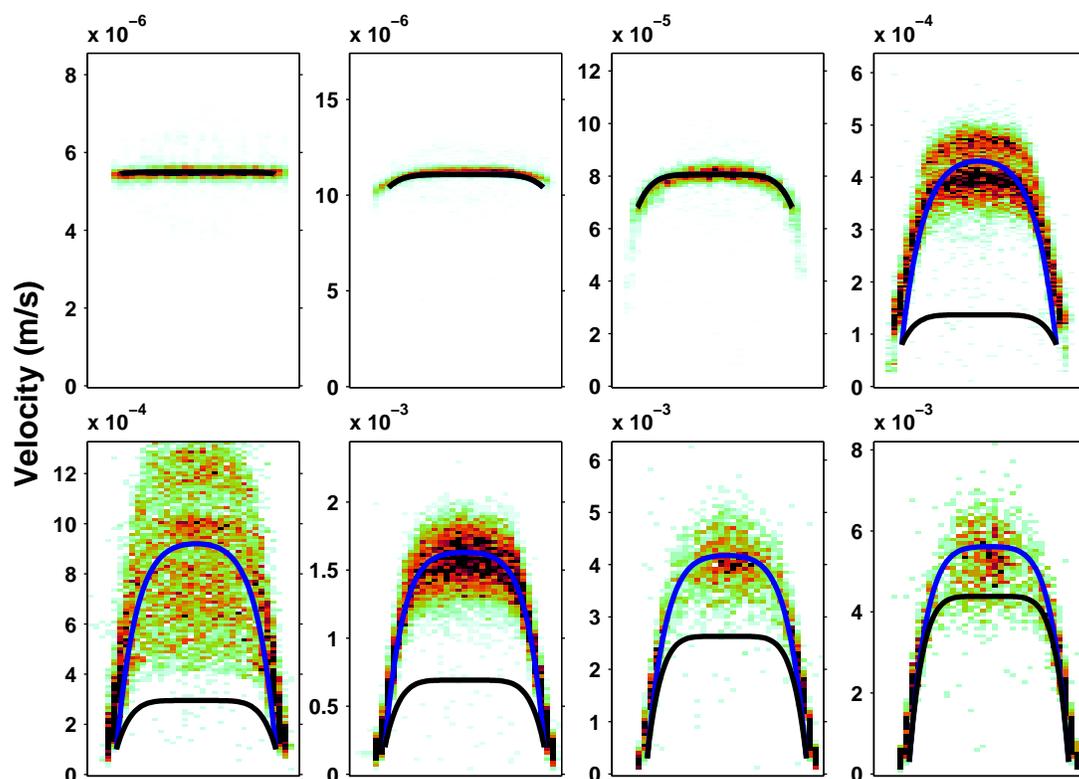


FIGURE 6.6 – Profils de vitesse obtenus dans un canal de largeur $w=152 \mu\text{m}$. De la figure située en haut à gauche à celle située en bas à droite, les valeurs des pressions appliquées sont 10, 17.8, 26.7, 36.7, 47.5, 57.7, 80 et 90 mbar. Cela correspond après correction de Baggeley à une contrainte à la paroi σ_{wall} de 1.33, 2.36, 3.54, 4.86, 6.28, 7.6, 10.4 et 11.5 Pa. Le profil de vitesse moyen est représenté en trait continu bleu sur lequel se superpose un nuage de points où le gradient de couleur fait référence à la densité de probabilité estimée à partir des corrélations prises en compte dans une boîte de $5.6 \mu\text{m}$. La ligne noire est la prédiction du profil de vitesse donnée par la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre. La vitesse de glissement est le seul paramètre ajustable.

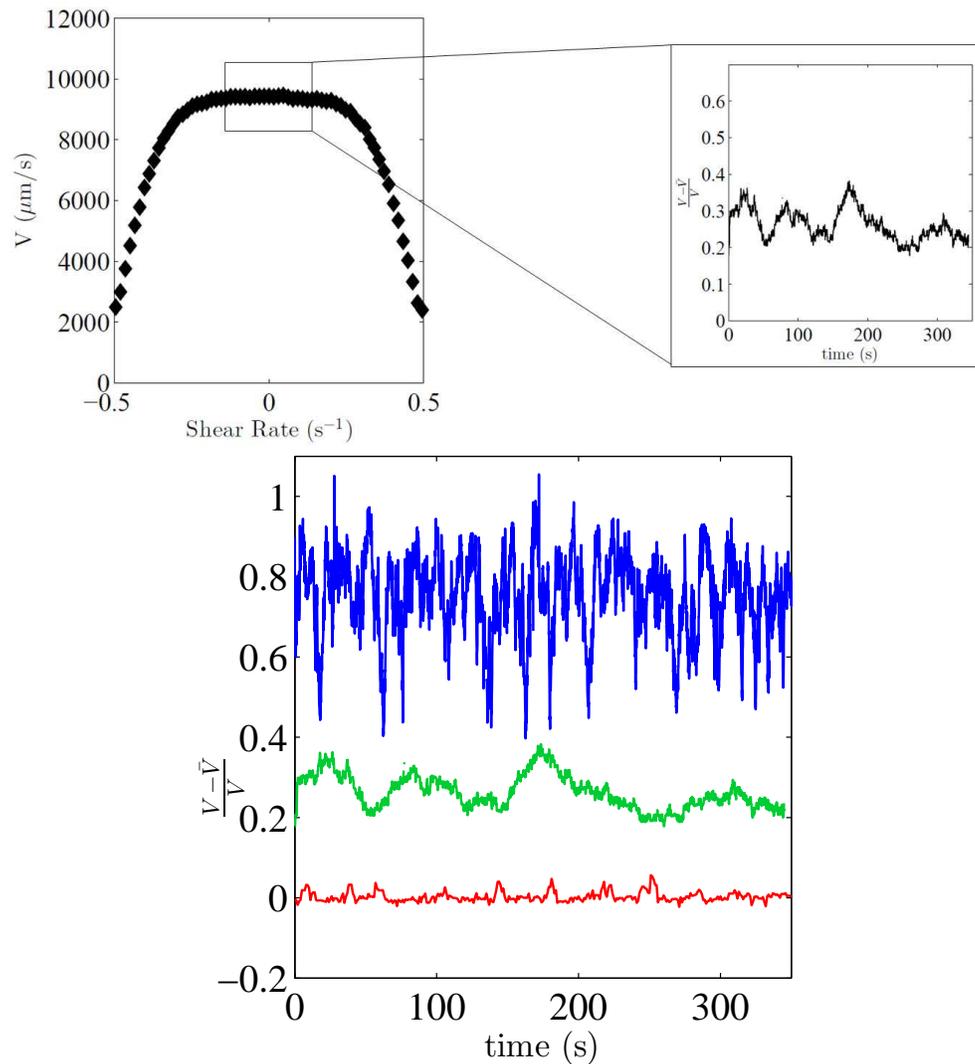


FIGURE 6.7 – (haut) Illustration de l’approche utilisée pour quantifier les fluctuations de vitesse dans la direction x pour les positions au centre. (bas-gauche) Evolution de la quantité $(V - \langle V \rangle) / \langle V \rangle$ en fonction du temps pour trois différences de pression. (–) : 15 mbar, (–) : 60 mbar, (–) : 150 mbar. .

On utilise pour cela un objectif à fort grossissement (100X). Il s’agit de réaliser une acquisition d’image tout en déplaçant la platine sur laquelle est posée la puce microfluidique dans la direction x . On est alors capable de suivre le déplacement des latex en x et en y sur presque toute la longueur du canal ($\simeq 5 \text{ cm}$). Qualitativement, les images mettent en évidence des trajectoires sinueuses proches des murs. On remarque aussi des lignes de courant qui se croisent, témoignant d’un écoulement turbulent proche des parois.

Un algorithme de tracking de particules nous a permis de quantifier ces fluctuations. Les mesures de vitesse ont mis en évidence le développement d’une composante v_y non

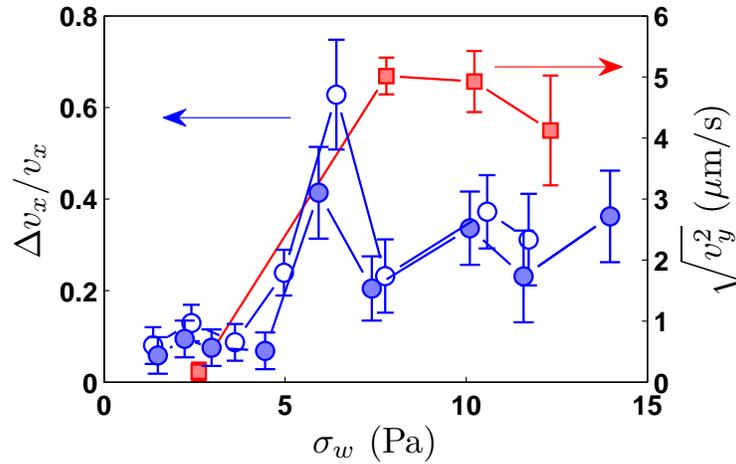


FIGURE 6.8 – (gauche) Déviation standard normalisée de la vitesse maximale dans la direction de l'écoulement. Les cercles pleins sont les résultats obtenus pour le canal de $170 \mu\text{m}$, les cercles vides sont ceux issus du canal de $152 \mu\text{m}$. (droite) Déviation standard de la composante transverse v_y du champ de vitesse.

nulle au sein de l'écoulement. La figure 6.8 montre que cette composante v_y est d'autant plus importante que l'on est proche du mur. Une couche turbulente épaisse de 3 à $10 \mu\text{m}$ existe donc dans le canal dans laquelle la dissipation se fait à travers les fluctuations de vitesse (figure 6.9 gauche). Notons que nous n'avons pas mesuré de telles fluctuations dans le canal avec la solution témoin.

Nous avons alors quantifié l'amplitude de ces fluctuations de vitesse transverse ($\sqrt{V_y^2}$) en fonction de la contrainte à la paroi subie par le fluide σ_w . Cette quantité est représentée sur l'axe droit de la figure 6.8. Pour des contraintes à la paroi inférieures à σ_{wc} (définie au paragraphe précédent), la trajectoire des particules est bien alignée dans la direction x de l'écoulement.

Pour des contraintes à la paroi comprises entre σ_{wc} et 8 Pa , nos expériences mettent en évidence des fluctuations quasi-périodiques de la composante transverse de la vitesse v_y en fonction du temps. Les signaux de v_y pour cette gamme de contrainte à la paroi sont représentés sur la figure 6.9 (haut droite). L'amplitude des fluctuations de v_y atteint alors $10 \mu\text{m/s}$.

Pour des contraintes à la paroi supérieures à 8 Pa , la déviation standard sature à une valeur proche de $10 \mu\text{m/s}$. Dans cette gamme de σ_w la turbulence est complètement installée et les signaux de vitesse ne sont plus périodiques comme l'illustre la figure 6.8 (bas droite). A ce stade, seul un traitement statistique peut décrire convenablement ces instabilités. C'est l'objet du paragraphe suivant.

Notons que l'intensité d'un latex donné dans le plan (xy) varie sensiblement en x laissant penser que les trajectoires fluctuent sur la hauteur du canal. Cette instabilité semble donc tridimensionnelle.

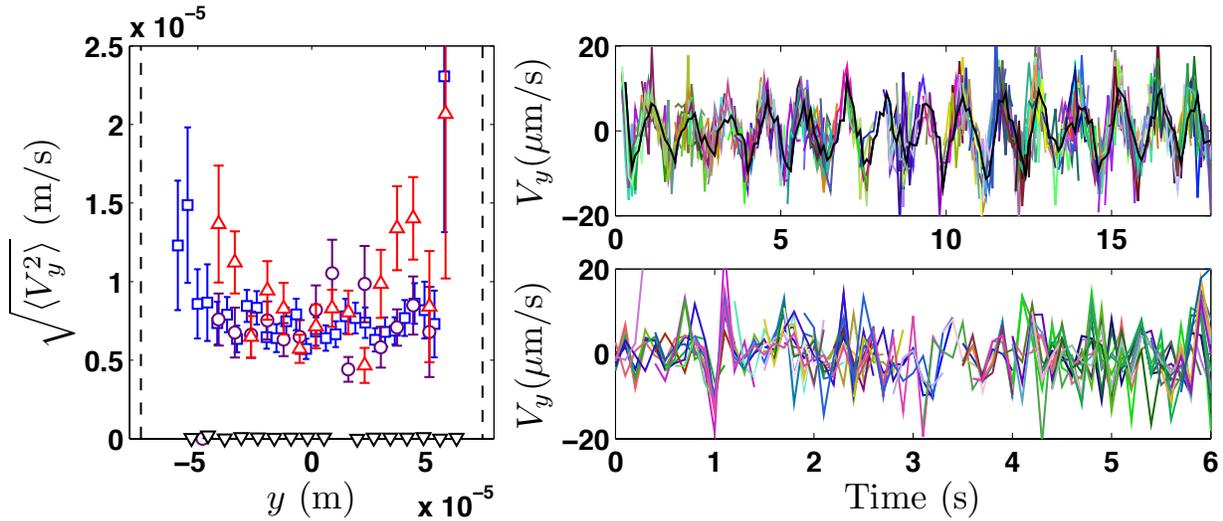


FIGURE 6.9 – (gauche) Déviation standard de la composante v_y du vecteur vitesse en fonction de la position y dans le canal. (\square) : $\Delta P=20$ mbar (\square) : $\Delta P=60$ mbar, (\circ) $\Delta P=80$ mbar. (droite) Signal temporel de v_y . Haut : $\sigma_w=7.8$ Pa, la vitesse d’entraînement de la platine est de 0.83 mm/s. Bas : $\sigma_w=12.3$ Pa, la vitesse d’entraînement de la platine est de 3.75 mm/s.

6.2.4 Traitement statistique

Pour chaque expérience nous avons enregistré un nombre suffisant de profils de vitesse ce qui nous permet à faire une étude statistique des signaux de vitesse. On calcule pour cela les fonctions densité spectrales de puissance (PSD) qui correspondent au module au carré de la transformée de Fourier du signal temporel de vitesse. Cette quantité décrit comment le signal est distribué avec la fréquence f .

On calcule les PSD des signaux temporels de vitesse pour les positions au centre du canal. Typiquement, on considère tous les déplacements sur la partie non cisailée du profil de vitesse. La figure 6.10 présente les PSD calculés pour la solution de HPAM-18M dans l’eau distillée à 4000 ppm.

La PSD de la solution témoin d’eau/glycerol se révèle être constante autour d’une valeur non nulle qui correspond au niveau moyen du bruit de mesure.

Pour la solution de polymères, aux basses fréquences, on note que le spectre de puissance du signal de vitesse est constant jusqu’à une fréquence f_c autour d’une valeur plateau nettement supérieure à celle de la solution témoin. Le niveau de ce plateau est d’autant plus haut que ΔP est grand. L’augmentation du niveau de ce plateau sous-entend que le niveau des fluctuations de vitesse augmente en fonction de ΔP . Notons que lorsque la différence de pression imposée dans le canal est trop grande ($\Delta P \geq 20$ mbar), on n’observe plus ce plateau. Quand la vitesse moyenne de l’écoulement devient grande, la partie constante du spectre existe pour des fréquences très petites que nous ne sondons pas ici. Il faudrait pour ce faire réaliser une acquisition sur un temps nettement plus grand.

Au-delà d’une fréquence de coupure f_c , les PSD décroissent avec la fréquence selon une

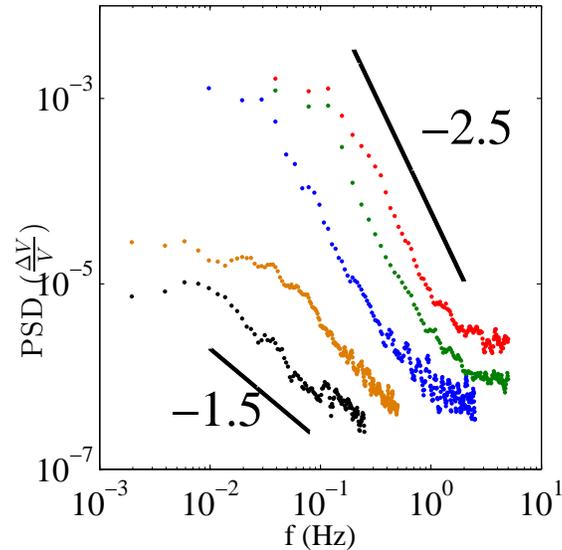


FIGURE 6.10 – Spectre de puissance du signal de $\Delta V/V$ pour les positions au centre en fonction de la fréquence pour le HPAM18M à 4000 ppm. De la gauche vers la droite les différences de pression imposées sont 10, 15, 20, 80 et 125 mbar.

loi de puissance du type $f^{-\alpha}$. On remarque que l'exposant α augmente en fonction de ΔP . Pour la gamme de pression basse, α est proche de 1.5 alors que pour la gamme de pression haute, α tend vers 2.5.

L'inconvénient de notre méthode de mesure est que nous sommes limités dans la gamme haute de pression par la fréquence d'acquisition. Afin d'explorer une gamme de fréquence plus large, nous avons effectué des expériences de vélocimétrie laser doppler (LDV) au LOMA dans l'équipe de Hamid Kellay à l'université de Bordeaux 1.

6.2.4.1 Expériences en LDV

La LDV est une technique de mesure non-intrusive qui consiste à mesurer le décalage en fréquence de 2 faisceaux laser éclairant des particules (dans notre cas des latex fluorescents de $5 \mu\text{m}$ de diamètre) ensemencées dans l'écoulement (voir fig.6.11). Ici, l'écoulement se tient dans un tube circulaire de 8 mm de diamètre et de longueur 5 cm. On mesure alors la vitesse longitudinale (dans la direction x) du fluide dans le tube sur une zone de $100 \mu\text{m}$ de diamètre et longue de $800 \mu\text{m}$. L'écoulement est assuré à débit contrôlé.

Nous traçons alors les spectres de puissance associés aux signaux temporels de vitesse dans la direction x . Dans un premier temps nous avons regardé quel était l'effet du débit d'entrée. Nous avons fait varier le débit de 14 à 60 mL/min (fig.6.12 (gauche)). Aux basses fréquences, le spectre de puissance prend une valeur plateau d'autant plus grande que le débit imposé est grand. Cela suppose que l'amplitude des fluctuations de vitesse augmente

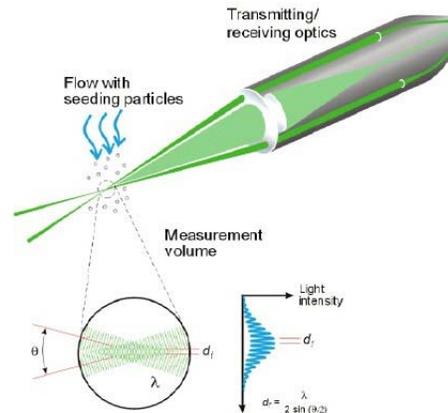


FIGURE 6.11 – Représentation schématique du principe de mesure en LDV (www.dantecdynamics.com).

avec la vitesse moyenne. De plus, on remarque que pour $f > f_c$ le spectre de puissance décroît selon une loi de puissance $f^{-\alpha}$. Les mesures montrent que α croît légèrement de 1.7 à 2.

Nous avons alors cherché à normaliser l'axe des fréquences par la vitesse moyenne de l'écoulement pour chaque débit imposé. Pour les écoulements à haut Reynolds, cette procédure est utilisée pour vérifier l'hypothèse de Taylor. Cette hypothèse n'est pas vérifiée explicitement ici mais des études antérieures [177] ont montré qu'une telle démarche était probante pour des écoulements de fluides viscoélastiques dans le cadre de la turbulence élastique pour vérifier cette hypothèse. La figure 6.12 (droite) montre que ces spectres de puissance se recollent tous dans la zone de décroissance. Cette zone peut être décrite par une loi de puissance avec un exposant -2.

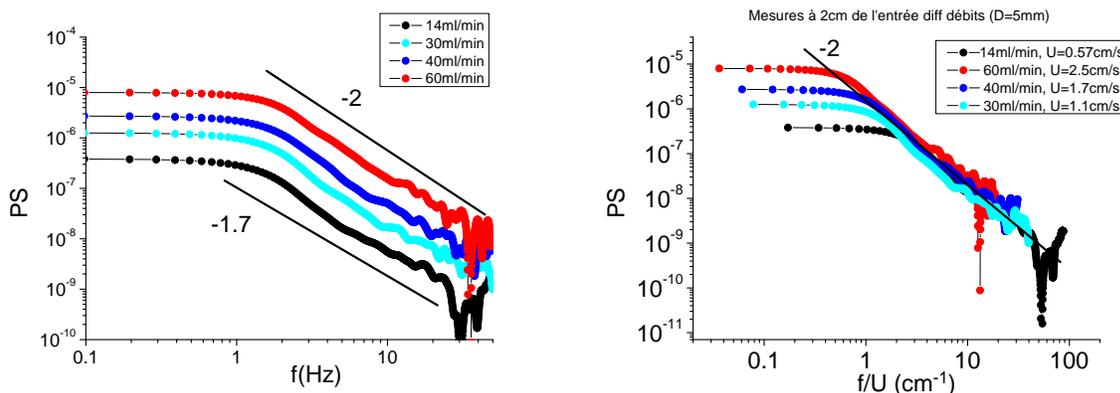


FIGURE 6.12 – (gauche) Spectres de puissance à $x=3.5$ cm issus du signal temporel de vitesse en fonction de la fréquence pour différents débits imposés. (droite) Spectre de puissance à $x=3.5$ cm en fonction du nombre d'ondes égal à la fréquence divisée par la vitesse moyenne de l'écoulement.

Une seconde approche a consisté à faire varier la position de la mesure dans le canal. Sur la figure 6.13, nous présentons les spectres de puissance obtenus à la moitié du capillaire et à 6 mm de l'injection. Pour chaque position nous avons exploré deux débits. Nous notons que pour un même débit, le plateau à basse fréquence est plus haut pour la mesure effectuée à 6 mm de l'entrée que pour le spectre obtenu à mi-longueur. Dans le cas de la mesure faite proche de l'injection, un exposant de -2.2 approche mieux la tendance décrite par le spectre. Cela laisse penser que la perturbation est plus marquée à l'entrée du canal qu'à mi-longueur. On comprend alors que les fluctuations s'atténuent dans la direction x du canal.

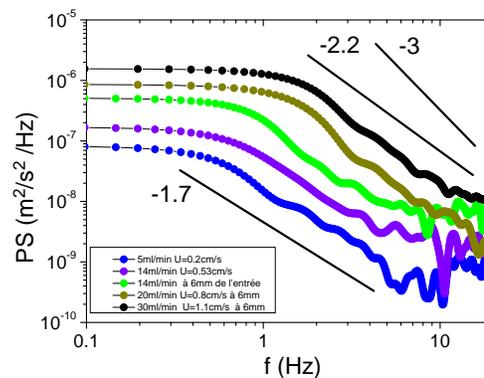


FIGURE 6.13 – Spectres de puissance issus du signal temporel de vitesse en fonction de la fréquence pour deux positions x dans le canal.

Les études antérieures s'intéressant à la turbulence élastique en géométries courbées ont mis en avant ce comportement en loi de puissance du spectre de puissance [73; 178]. La différence essentielle avec nos travaux réside dans la valeur de l'exposant de ces PSD. Ces études montrent que l'exposant est proche de 3.3 [6; 67]. Des expériences en cellule de Couette ont mis en avant des exposants inférieurs à 3 suggérant que la statistique des fluctuations de vitesse est susceptible d'être modifiée par la géométrie de l'écoulement. Dans notre étude nous trouvons des exposants sensiblement inférieurs à 3, ce qui suppose que le type de turbulence est différent dans notre canal droit. Ajoutons également que la majeure partie des études que nous citons sont réalisées avec des fluides de Boger étant très peu concentrés. Nous travaillons ici avec des solutions concentrées de polymères. Le caractère rhéofluidifiant peut éventuellement jouer un rôle sur la turbulence.

6.2.4.2 Interprétation et conséquences sur la rhéologie locale

Nous résumons d'abord les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec les deux solutions de HPAM. En canal droit, nous observons une instabilité lorsque la contrainte à la paroi excède une valeur critique σ_{wc} . Le nombre de Weissenberg critique associé est tel que $Wi_w = 5.8$. La composante longitudinale de la vitesse v_x fluctue largement dans

le temps. L'amplitude de ces fluctuations est de l'ordre de 30% de la vitesse maximale. Dans ce régime nous avons également mis en évidence le développement d'une composante orthogonale de la vitesse v_y . Au delà de σ_{wc} le signal temporel de cette composante est quasi-périodique. Pour des valeurs de contrainte à la paroi supérieure à 8 Pa, cette quantité n'est plus périodique et seule une description statistique permet de décrire l'écoulement.

Notre but est maintenant de comprendre dans quelle mesure cette instabilité impacte la rhéologie locale du fluide. A partir du profil de vitesse, il est possible de déduire la courbe d'écoulement locale du fluide. Nous le détaillons dans le chapitre 1, le champ de contrainte local subi par le fluide s'écrit $\sigma_{xy}=2y\sigma_w/w$. Le taux de cisaillement local moyen est tel que $\dot{\gamma}=\partial_y\langle v_x \rangle$, il est obtenu en dérivant les profils de vitesse.

Dans ces expériences les forces inertielles sont toujours négligeables devant les forces visqueuses (le nombre de Reynolds est au plus de 0.02). Cette instabilité est donc d'origine purement élastique. Récemment, Pan *et al* [68] ont mis en évidence une instabilité élastique en canal droit. Les courbes d'écoulement obtenues sont présentées sur la figure 6.14 et sont superposées à la courbe d'écoulement obtenue au rhéomètre.

La figure 6.14 présente une superposition de la courbe d'écoulement obtenue au rhéomètre et des courbes d'écoulement déduites des profils de vitesse. Clairement, pour les courbes d'écoulement obtenues pour des contraintes à la paroi au-delà du seuil, la contrainte locale est plus faible que celle mesurée quand l'écoulement s'écoule de façon non perturbée (i.e pour $\sigma_w < \sigma_{wc}$). La viscosité effective du fluide quand l'écoulement est turbulent est donc plus faible que celle donnée quand l'écoulement est stable. Cet aspect est clairement illustré sur la figure 6.6 où nous présentons le profil de vitesse théorique prédit à partir de la courbe d'écoulement obtenue au rhéomètre. Globalement, la vitesse maximale mesurée en microcanal est toujours plus grande que celle qui est prédite par la loi de bulk alors que sur les bords où le taux de cisaillement est maximal, l'accord semble meilleur.

Concernant la mesure des profils de vitesse, nous avons présenté des profils de vitesse moyennés dans le temps. A partir de ces profils, nous établissons une courbe d'écoulement globale.

On se pose alors la question de comprendre comment cette instabilité modifie les profils de vitesse. Rappelons que le lien entre contrainte locale σ et taux de cisaillement local $\dot{\gamma}$ s'écrit $\sigma = \eta(\langle r^2(\dot{\gamma}) \rangle)\dot{\gamma}$ où $\langle r^2 \rangle$ est la valeur moyennée sur toutes les chaînes présentes. Dans le cadre d'un fluide de type Olroyd B, $\langle r^2 \rangle$ ne dépend pas du taux de cisaillement local. Dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant, la structure du polymère est affectée par l'écoulement : une chaîne plus étendue donnant lieu à une viscosité plus faible. La structure locale du polymère fixe donc le lien entre contrainte et taux de cisaillement.

L'écoulement que nous étudions est instable et des fluctuations selon v_y sont mesurées. Des molécules de polymères sont donc transportées des zones à faible contrainte vers des zones à fortes contrainte (et inversement). Lorsque ces molécules arrivent à la paroi et comme le temps de relaxation du polymère τ est grand, le polymère n'a pas le temps de relaxer. Les chaînes de polymères contribuent de façon différente à la viscosité. Elles l'augmentent. Ce phénomène de mélange de la viscosité intervient sur des distances de l'ordre de $v_y\tau$ qui correspondent, étant données nos mesures, à des distances typiques

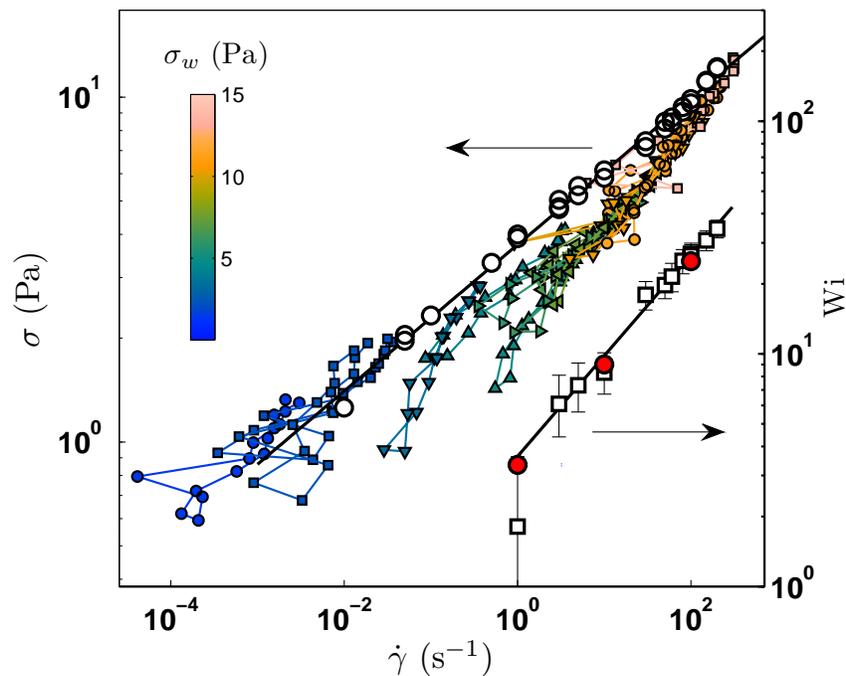


FIGURE 6.14 – (\circ) : Courbe d'écoulement obtenue au rhéomètre. La ligne noire continue est le meilleur ajustement en loi de puissance des données $\sigma = 3.73\dot{\gamma}^{0.21}$ pour $\dot{\gamma} < 50 \text{ s}^{-1}$. Les symboles de couleurs sont obtenus à partir des vitesses mesurées dans les canaux de 152 et 170 μm de largeur. La contrainte à la paroi σ_w de chaque expérience est donnée par la barre de couleur. Sur l'axe de droite, le nombre de Weissenberg est tracé, soit à partir de la mesure des contraintes normales $Wi = N_1/2\sigma$ (\square), soit à partir de l'estimation des temps caractéristiques $Wi = \tau\dot{\gamma}$ (\bullet) à partir des expériences de rhéologie linéaire. La ligne noire continue est le meilleur ajustement en loi de puissance des données $Wi = 3.63\dot{\gamma}^{0.43}$.

d'une dizaine de microns. De façon à rendre compte quantitativement de ce phénomène de diffusion nous proposons d'utiliser une équation de type diffusion dans l'écoulement pour $\langle r^2 \rangle$:

$$\nu \Delta \langle r^2 \rangle = (\langle r^2 \rangle - \langle r^2 \rangle_{eq}), \quad (6.9)$$

où $\langle r^2 \rangle_{eq}$ représente la longueur bout à bout du polymère en fonction de la contrainte locale dans un écoulement homogène en contrainte et stable. Il est possible de démontrer qu'une telle équation peut être utilisée à partir d'un modèle microscopique de polymère dans un écoulement turbulent.

En supposant que les variations de $\langle r^2 \rangle$ ne sont pas trop importantes par rapport à l'état d'équilibre, il est possible de proposer une même équation pour l'inverse de la viscosité η . Nous avons choisi en effet de travailler sur la fluidité $f = 1/\eta(\langle r^2(\dot{\gamma}) \rangle)$ et non la viscosité pour faciliter le traitement numérique. La viscosité devient très importante au centre du canal et il est plus facile de gérer des petits nombres.

Nous écrivons donc :

$$\nu_2 \Delta f = (f - f_{eq}), \quad (6.10)$$

f_{eq} correspond à la fluidité en absence de turbulence. Les profils basses vitesses étant non turbulents, nous choisissons d'utiliser la loi rhéologique basse pression comme équation pour ce paramètre. $f_{eq} = \frac{\dot{\gamma}}{\sigma} = \frac{\sigma^{(1/n)}}{A^{(1/n)}\sigma} = \frac{\sigma^{((1/n)-1)}}{A^{(1/n)}}$.

Pour prévoir le profil de vitesse il suffit donc d'intégrer l'équation précédente sachant que $\sigma = \frac{\Delta P y}{L}$. Des conditions aux limites sont nécessaires. Le profil de fluidité doit être symétrique, $\frac{\delta f}{\delta y} = 0$ au centre du canal pour $y = 0$. La seconde condition expérimentale sera la valeur de la fluidité au centre du canal que nous mesurerons. Le paramètre ν est un paramètre d'ajustement. La figure 6.15 montre une comparaison avec ce modèle. Il est possible d'ajuster tous les profils à partir de f_{eq} avec un paramètre ν_2 qui varie peu (en accord avec les faibles variations des fluctuations de vitesse 6.8).

6.3 Conclusion

Nos expériences de vélocimétrie ont confirmé l'existence d'instabilités élastiques en canal droit pour une solution de polymères concentrée élastique. Pour une solution de polymères rhéofluidifiante, ces fluctuations de vitesse ont des conséquences sur la rhéologie locale. Une dissipation additionnelle à travers ces fluctuations existe alors. Dans ce cas, nous montrons que la turbulence induit une homogénéisation du profil de viscosité. La solution de polymères ayant un temps de relaxation très long, les chaînes de polymère étirées vers les zones de forte contrainte vont migrer vers le centre où la contrainte est faible et inversement. Nous avons mesuré une dissipation additionnelle jusqu'à trois fois supérieure à celle prédite pour un écoulement laminaire. Des arguments théoriques basés sur la fluidité nous permettent de rendre compte d'un tel comportement.

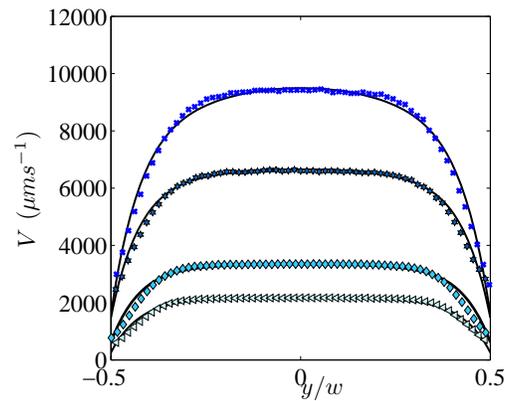


FIGURE 6.15 – Profils de vitesse moyennés dans le temps pour la gamme de pressions hautes. (gauche) HPAM-18M à 4000 ppm dans l'eau distillée. (\blacktriangleleft) : 80 mbar, (\blacklozenge) : 100 mbar, (\blackstar) : 125 mbar, (\blacktimes) : 150 mbar. Le trait continu est le profil prédit par la loi rhéologique par le modèle de fluidité avec un ν_2 qui varie très peu.

Dans le chapitre suivant on se demande quelles vont être les conséquences de telles instabilités sur l'écoulement dans des géométries plus complexes.

Chapitre 7

Instabilités élastiques en micromodèles à géométries complexes

Résumé

Dans ce chapitre, on s'interroge sur les conséquences de la turbulence élastique dans des géométries plus complexes. On étudie ici l'écoulement de solutions de polymères rhéofluidifiantes. Ces solutions sont suffisamment concentrées pour développer des contraintes normales dans une large gamme de taux de cisaillement.

L'écoulement se tient dans un ensemble de canaux, hétérogènes ou non, et éventuellement connectés. L'expérience consiste à imposer un débit et à mesurer la différence de pression aux bornes du micromodèle. On compare ces mesures aux prédictions issues de la courbe d'écoulement obtenue au rhéomètre.

Nos micromodèles sont tels que la différence de pression que l'on mesure est surtout celle des pattes d'injection.

On montre que pour un débit imposé suffisamment faible, la différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle est en accord avec les prédictions issues des données obtenues au rhéomètre. Il existe un débit critique au-delà duquel la dissipation dans le micromodèle est supérieure aux prédictions issues de la rhéologie.

Nous étudions ensuite l'écoulement d'une même solution au sein de deux autres géométries, un réseau de canaux parallèles hétérogène et un réseau de canaux droits. Les résultats montrent que la dissipation est plus importante dans le milieu poreux hétérogène.

Enfin, nous avons imagé les lignes de courant décrites par le fluide et nous montrons que cette dissipation additionnelle est associée à des fluctuations de vitesse venant des parois. Dans la gamme haute de débit, les lignes de courant se croisent, témoignant d'un champ de vitesse fluctuant dans le temps et d'un écoulement turbulent. Au voisinage des jonctions orthogonales, là où la courbure est grande, l'écoulement est fortement chaotique.

Le chapitre 5 a montré qu'une solution élastique de micelles géantes est élastiquement instable dans une géométrie courbe telle qu'un cône-plan et une cellule de Couette. Nous venons de montrer dans le chapitre 6 qu'une solution de polymère est susceptible de s'écouler de façon élastiquement turbulente dans une géométrie aussi simple qu'un canal droit. Les fluctuations de vitesse ont pour conséquence de provoquer une source de dissipation supplémentaire.

Dans ce chapitre, on se demande quelles sont les conséquences en milieux poreux. La microfluidique permet une grande liberté sur le dessin des géométries dans lesquelles se tient l'écoulement. On en profite pour tester l'impact de la complexification de la géométrie et aboutir à une expérience dans un micromodèle poreux. Ici, on s'intéresse à l'écoulement de solutions aqueuses de polymères, rhéofluidifiantes et suffisamment concentrées pour développer des contraintes normales.

7.1 Matériels et méthodes

7.1.1 Les solutions de HPAM

Les solutions que l'on considère dans cette étude sont trois solutions de HPAM-18M à 400, 800 et 1000 ppm. La figure 7.1 (gauche) montre les courbes d'écoulement des trois solutions. On remarque que ces solutions sont rhéofluidifiantes. La zone sur laquelle la solution rhéofluidie est ajustée par une loi de puissance du type $\eta = A\dot{\gamma}^\alpha$. La concentration est suffisamment grande pour que les solutions ne soient pas trop visqueuses et puissent ainsi développer des différences de pression raisonnables dans le micromodèle. Nos expériences ont montré que si la différence de pression est supérieure à 5 bars, le micromodèle peut se fissurer.

La concentration est en revanche suffisamment grande pour que des contraintes normales se développent dans une large gamme de taux de cisaillement. La figure 7.1 (milieu) montre l'évolution de la première différence des contraintes normales N_1 en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Il existe un taux de cisaillement en-dessous duquel nous ne sommes pas capables de mesurer N_1 au rhéomètre. On note que ce taux de cisaillement est d'autant plus grand que la solution est faible. Nous ajustons la zone sur laquelle N_1 est mesurable par une loi de puissance du type $N_1 = B\dot{\gamma}^\beta$. Les valeurs de β sont recensées dans le tableau 7.1. Comme dans le chapitre 3, on remarque que l'exposant est toujours inférieur à l'exposant 2 prévu pour un fluide d'Oldroyd B.

On compare les contraintes normales aux contraintes de cisaillement en calculant le nombre de Weissenberg Wi . La figure 7.1 (droite) présente l'évolution de Wi en fonction de $\dot{\gamma}$. En-dessous d'un certain taux de cisaillement, Wi n'est pas mesurable. Aussi on remarque que pour un $\dot{\gamma}$ donné, Wi est d'autant plus grand que la concentration est grande. La zone sur laquelle Wi est mesurable est ajustable par une loi de puissance du type $Wi = C\dot{\gamma}^\delta$.

Les coefficients des lois de puissance permettant d'ajuster les évolutions de η , N_1 , N_1 et Wi sont recensées dans le tableau 7.1.

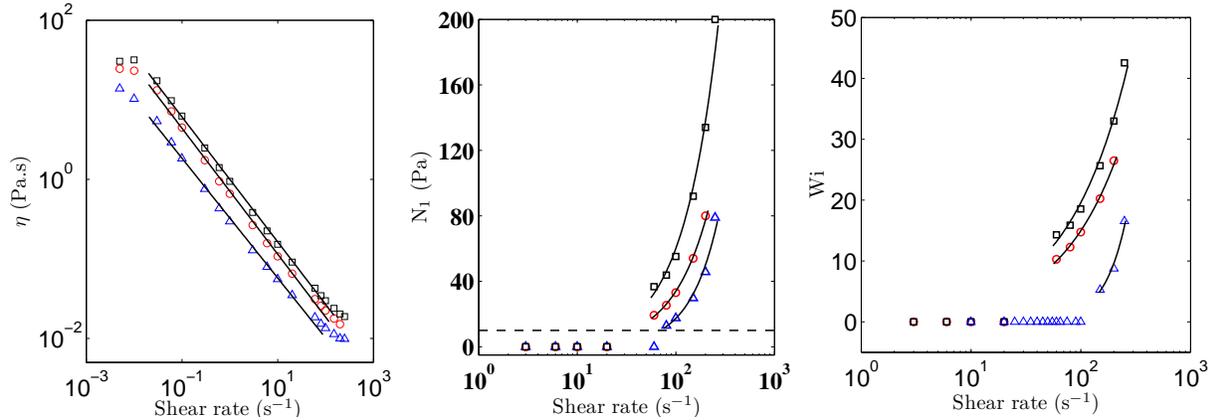


FIGURE 7.1 – Rhéologie volumique des solutions de HPAM-18M de l'étude. (Δ) : 400 ppm, (\circ) : 800 ppm, (\square) : 1000 ppm. (gauche) Viscosité en fonction du taux de cisaillement. (milieu) Première différence des contraintes normales en fonction du taux de cisaillement, le trait noir discontinu marque la limite de détection du rhéomètre. (droite) Nombre de Weissenberg en fonction du taux de cisaillement. Les traits continus représentent les meilleurs ajustements en loi de puissance (de la gauche vers la droite $\eta=A\dot{\gamma}^{-\alpha}$, $N_1=B\dot{\gamma}^\beta$, $Wi=C\dot{\gamma}^\delta$).

	A	α	B	β	C	δ
HPAM-18M-400 ppm	0.33	0.74	0.015	1.52	7.7×10^{-5}	2.21
HPAM-18M-800 ppm	0.69	0.79	0.14	1.19	0.39	0.79
HPAM-18M-1000 ppm	0.97	0.79	0.24	1.2	0.55	0.77

TABLE 7.1 – Paramètres des lois de puissance $\eta=A\dot{\gamma}^{-\alpha}$, $N_1=B\dot{\gamma}^\beta$, $Wi=C\dot{\gamma}^\delta$ ajustant les données issues des mesures au rhéomètre.

7.1.2 Géométries des micromodèles

Les écoulements sont étudiés dans trois géométries. Quelle que soit la géométrie, le micromodèle est composé de trois zones : la zone d'injection, le réseau de canaux, la zone de sortie (voir fig.7.2). L'injection et la sortie sont symétriques. Ces zones forment une arborescence en 2^n de façon à ce que le front soit le plus homogène possible dans la zone poreuse. La zone formant le réseau de canaux est un rectangle de 2.6 cm par 2.65 cm.

La première géométrie est un réseau de canaux de 105×105 canaux. La largeur moyenne imposée aux canaux est de $80 \mu\text{m}$. L'originalité de ce réseau vient du fait qu'on impose une hétérogénéité sur la largeur des pores suivant une loi log-normale avec écart-type de 0.2 (voir fig.7.3 (1)). La distance entre deux jonctions est de $250 \mu\text{m}$.

La seconde géométrie correspond au réseau poreux hétérogène sans les jonctions orthogonales. C'est donc un ensemble de 105 canaux parallèles hétérogènes (voir fig.7.3 (2)).

La troisième géométrie correspond à un ensemble de 105 canaux droits parallèles pré-

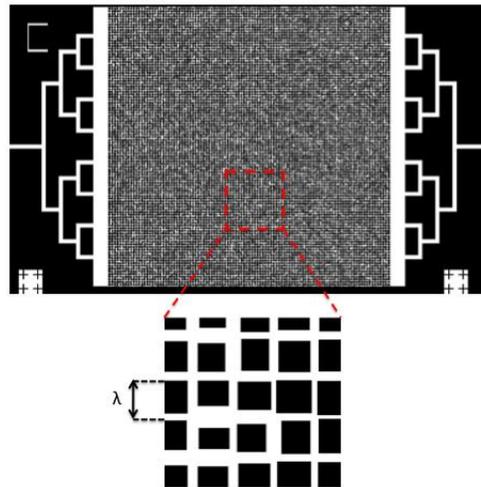


FIGURE 7.2 – Images du masque utilisé pour fabriquer le micromodèle poreux hétérogène.

sentant une largeur constante fixée à $80 \mu\text{m}$ (voir fig.7.3 (3)).

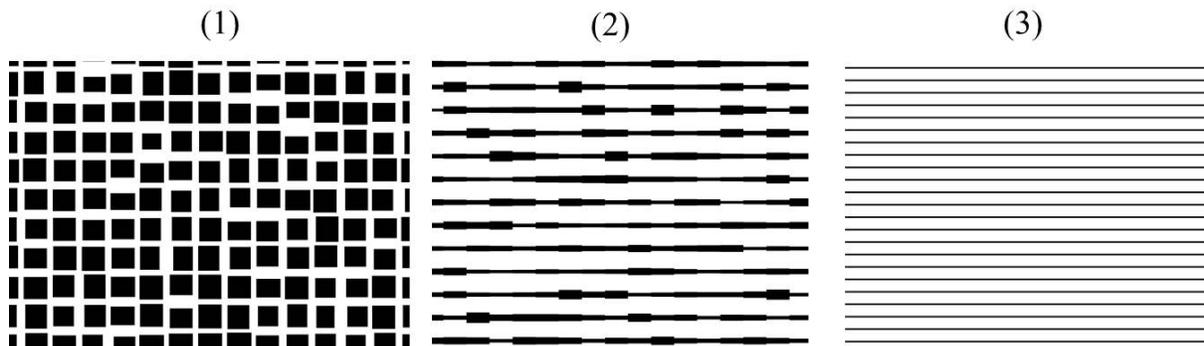


FIGURE 7.3 – Images d’une partie des masques utilisés pour les trois géométries de l’étude : (1) Poreux hétérogène, (2) Ensemble de canaux hétérogènes, (3) Ensemble de canaux réguliers.

7.1.3 Montage expérimental

L’expérience consiste à injecter dans le micromodèle la solution de polymère à débit constant avec un pousse-seringue (Cetoni Nemesys) entre 5 et $20000 \mu\text{L}/\text{h}$. La différence de pression dans le milieu $\Delta P = P_i - P_o$ est mesurée grâce à deux capteurs de pression (Honeywell) placés à l’entrée (P_i) et à la sortie (P_o). Nos expériences ont montré que les micromodèles résistent à des différences de pression allant jusqu’à 5 bars. En entrée, une vanne trois voies nous permet de choisir entre une mesure avec un capteur basse pression (jusqu’à 5 psi) ou un capteur haute pression (jusqu’à 30 psi). La représentation schématique du montage expérimental est présentée sur la figure 7.4. Le capillaire recueillant la

solution en sortie est immergé dans un vial où la hauteur de fluide est maintenue quasi constante afin de ne pas subir les variations de pression dues à la pression hydrostatique.

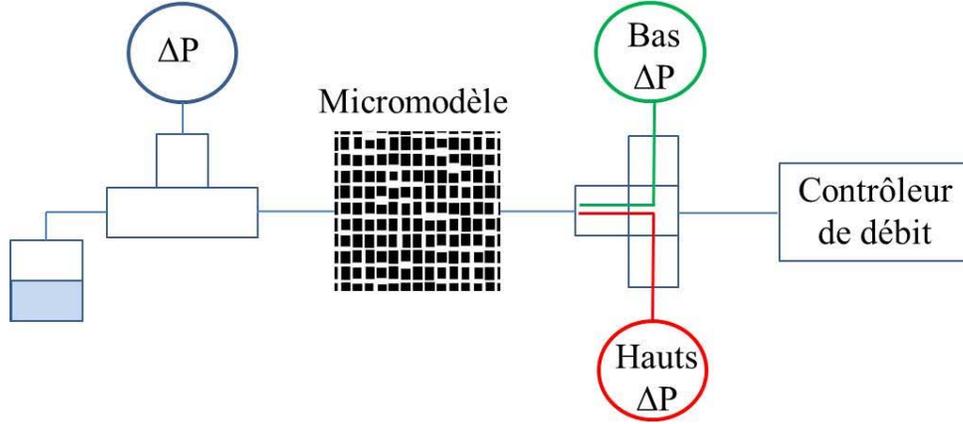


FIGURE 7.4 – Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour l'expérience de débit-pression $(\Delta P, Q)$.

7.2 Mesure de la hauteur par calcul de la résistance hydraulique

À la période à laquelle nous avons réalisé les puces servant à cette étude au laboratoire, nous avons noté un affaissement possible des canaux en résine SU-8 à l'étape de collage sous presse. Nous avons donc recalculé la hauteur des canaux du micromodèle en calculant la résistance hydraulique du micromodèle.

Pour ce faire, on injecte une solution de viscosité connue dans le micromodèle à débit constant et on mesure la différence de pression correspondante. Pour une section rectangulaire, la perte de charge et la résistance hydraulique sont données par :

$$R_H = \frac{\Delta P}{\eta Q}, \quad \text{et} \quad R_H = \alpha \frac{L}{WH^3}, \quad (7.1)$$

où η est la viscosité du fluide injecté. Dans notre cas, c'est de l'isopropanol de viscosité 2.3 Pa.s. W et H sont respectivement la largeur et la hauteur des canaux, L est la distance de l'entrée à la sortie du micromodèle. Le préfacteur α pour un canal rectangulaire de largeur W et de hauteur H est donné par [179] :

$$\alpha = \frac{8h}{\pi^3 w} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{w}{h\pi n^4} - \frac{2}{\pi^2 n^5} \tanh\left(\frac{n\pi w}{2h}\right)$$

Ainsi, connaissant la largeur des canaux, la longueur du micromodèle et en mesurant la résistance hydraulique, on est capable de calculer la hauteur des canaux.

Pour exprimer la résistance hydraulique du micromodèle, on distingue trois zones dans le micromodèle (injection d'entrée, milieu poreux, injection de sortie). Dans les zones d'injection d'entrée et de sortie, la résistance hydraulique est R_{inj} . Dans cette zone, le débit est divisé par deux à chaque embranchement en vertu de la conservation du débit. Si on appelle L_1 , L_2 , L_3 et L_4 les longueurs entre chaque embranchement (voir figure 7.5), la résistance hydraulique dans cette zone est telle que :

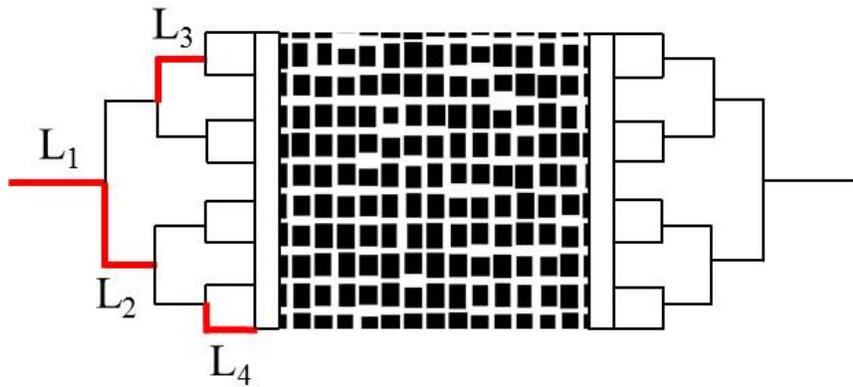


FIGURE 7.5 – Images du micromodèle 1 utilisé où les longueurs équivalentes dans les zones d'injection servant au calcul de la résistance hydraulique sont explicitées.

$$R_{Hinj} = \alpha \frac{L_{eq}}{WH^3}, \quad \text{avec} \quad L_{eq} = L_1 + \frac{L_2}{2} + \frac{L_3}{4} + \frac{L_4}{8}. \quad (7.2)$$

Dans la zone où les microcanaux sont dessinés, la résistance hydraulique dépend de la géométrie des canaux. Pour la géométrie 1, on fait l'approximation que le milieu poreux correspond à la moyenne entre un réseau de 105 canaux parallèles et un système de 105 canaux de longueur et largeur infinies (cellule de Hele-Shaw). La résistance hydraulique s'exprime alors :

$$R_{Hmil} = \frac{1}{2} \left(\alpha \frac{L_{milieu}}{105WH^3} + 12 \frac{L_{milieu}}{105WH^3} \right). \quad (7.3)$$

Les géométries 2 et 3 sont constituées de 105 canaux parallèles. La résistance hydraulique du milieu est donc donnée par :

$$R_{Hmil} = 2\alpha \frac{L_{milieu}}{105WH^3}, \quad (7.4)$$

où W est la largeur moyenne des canaux. Dans le calcul des résistances hydrauliques, l'hétérogénéité du milieu n'est pas prise en compte. Au premier ordre on peut en effet écrire que :

$$\left\langle \frac{1}{W} \right\rangle = \frac{1}{\langle W \rangle} \left(1 - \frac{\Delta W}{W} \right). \quad (7.5)$$

Considérant la faible valeur de l'écart-type portant sur la largeur des canaux, nous faisons l'approximation de négliger l'hétérogénéité. La résistance globale du micromodèle s'exprime alors comme :

$$R_H = 2R_{Hinj} + R_{Hmil}. \quad (7.6)$$

La figure 7.6 présente la différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle en fonction du débit auquel est injecté l'isopropanol dans le micromodèle. Cette différence de pression croît linéairement en fonction du débit d'injection.

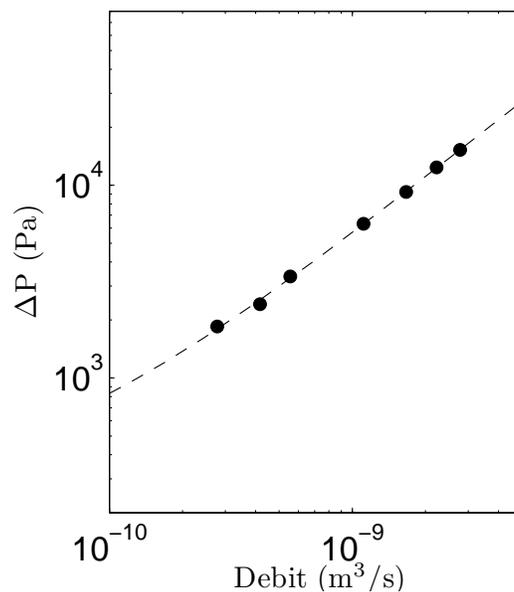


FIGURE 7.6 – (●) : Différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle en fonction du débit imposé. Le trait noir discontinu représente le meilleur ajustement linéaire des données expérimentales.

Les valeurs des résistances hydrauliques pour les trois géométries sont répertoriées dans le tableau 7.2.

Nous avons vérifié la valeur des hauteurs des microcanaux au microscope confocal. Pour cela, nous avons injecté une solution contenant des latex fluorescents. On trouve systématiquement des latex figés aux parois des microcanaux. On mesure alors le déplacement que le piezo doit faire pour passer d'une position où l'on est focalisé sur un latex collé à la paroi inférieure, jusqu'à une position où l'on focalise sur un latex figé sur la paroi supérieure. Chaque fois, nous avons trouvé un excellent accord entre les valeurs issues des deux mesures.

	R_{Hinj} (m ³)	R_{Hmil} (m ³)	$H_{calculé}$ (m)	H_{mesure} (m)
Milieu 1	1.2×10^{15}	3.5×10^{15}	57.5×10^{-6}	54×10^{-6}
Milieu 2	1.4×10^{15}	1.9×10^{15}	55.5×10^{-6}	61×10^{-6}
Milieu 3	3.3×10^{15}	7.5×10^{15}	42×10^{-6}	42×10^{-6}

TABLE 7.2 – Pour les trois géométries étudiées, valeur des résistances hydrauliques pour la zone d’injection (R_{Hinj}) et pour la zone du réseau de microcanaux (R_{Hmil}) permettant de calculer la hauteur des microcanaux ($H_{calculé}$). Cette hauteur est également mesurée au microscope confocal (H_{mesure}).

On se rend compte que la résistance hydraulique des zones d’injection est supérieure à celle du réseau de canaux. Cela est dû à un mauvais dimensionnement des micromodèles de notre part. Par conséquent, la différence de pression mesurée est surtout celle des pattes d’injection. L’étude montre en premier lieu les effets des zones d’injections plus que l’effet de la géométrie.

7.3 Ecoulement de solutions de polymères en micromodèles

7.3.1 Résultat en milieu poreux hétérogène

Ici, c’est une solution de polymères qui s’écoule en monophasique dans le micromodèle. Dans cette partie on s’attarde sur les résultats obtenus dans le milieu poreux hétérogène (i.e. milieu 1). Expérimentalement, on suit le même protocole qui est celui mentionné pour le calcul de la résistance hydrodynamique avec l’isopropanol ; on impose un débit volumique et on mesure la différence de pression aux bornes du micromodèle en réponse.

A partir de la courbe d’écoulement obtenue au rhéomètre, on est capable de prédire le signal de pression que l’on devrait mesurer en fonction du débit volumique si la solution de polymères s’écoule de façon laminaire. On s’appuie sur les travaux de Y.Son [180] qui propose une expression liant la différence de pression ΔP au débit Q pour un fluide s’écoulant dans un canal à section rectangulaire où la hauteur H est de l’ordre de W . Connaissant les paramètres géométriques du micromodèle (W, H, L) et la loi rhéologique donnée par la courbe d’écoulement obtenue au rhéomètre ($\sigma = A\dot{\gamma}^\alpha$), on peut prédire la variation de ΔP en fonction du débit imposé Q . Cette tendance est donnée par l’équation :

$$\left(\frac{\Delta P}{2L}\right) \left(\frac{WH}{W+H}\right) = A \left[\left(\frac{6Q}{WH^2}\right) \left(1 + \frac{H}{W}\right) \left(\frac{2}{3}\right) \left(b^* + \frac{a^*}{n}\right) \right]^n, \quad (7.7)$$

ici, a^* et b^* sont des constantes tabulées qui dépendent du rapport W/H et sont données par [180].

Cette loi est prédite pour un écoulement de fluide dans un canal droit. On se doit donc d’adapter cette expression à la géométrie dans laquelle se tient l’écoulement. De

façon analogue à ce qu'on a fait pour le calcul des résistances hydrauliques, on exprime la différence de pression totale ΔP comme la somme de la différence de pression liée aux injections ΔP_{inj} et de la différence de pression liée au réseau de canaux ΔP_{mil} . Il vient alors la relation :

$$\Delta P = 2\Delta P_{inj} + \Delta P_{mil}. \quad (7.8)$$

Plus explicitement, la différence de pression liée à l'injection ΔP_{inj} est donnée par sommation des résistances dans chacune des branches de l'arborescence. On obtient :

$$\Delta P_{inj} = 2A \left(\frac{W+H}{WH} \right) \left(L_1 + \frac{L_2}{2} + \frac{L_3}{4} + \frac{L_4}{8} \right) \left[\left(\frac{6}{WH^2} \right) \left(1 + \frac{H}{W} \right) \left(\frac{2}{3} \right) \left(b^* + \frac{a^*}{n} \right) \right]^n. \quad (7.9)$$

De même, la différence de pression liée au réseau de canaux ΔP_{mil} est telle que :

$$\Delta P_{mil} = 2A \left(\frac{W+H}{WH} \right) \left(\frac{L}{105} \right) \left[\left(\frac{6}{WH^2} \right) \left(1 + \frac{H}{W} \right) \left(\frac{2}{3} \right) \left(b^* + \frac{a^*}{n} \right) \right]^n. \quad (7.10)$$

Nous avons réalisé des expériences dans des micromodèles ayant des épaisseurs différentes. Or, la mesure de la différence de pression dépend de la hauteur H . Ainsi, nous ne présentons pas directement les mesures des différences de pression en fonction du débit.

Le débit est divisé par H^2 dans le but de présenter une grandeur proportionnelle à un taux de cisaillement. En effet, il est difficile de calculer un taux de cisaillement. Nous rappelons que l'essentiel de la différence de pression mesurée est issue des pattes d'injection. Or, l'arborescence dans cette zone conduit à des différences de débit et donc de taux de cisaillement. Quoiqu'il en soit, ce taux de cisaillement sera toujours proportionnel à Q/H^2 .

On choisit de présenter en ordonnées $H \times \Delta P$ pour obtenir une grandeur proportionnelle à une contrainte à une longueur prêt. Nous devrions diviser cette quantité par une longueur. Il nous est difficile d'en choisir une, compte-tenu du fait que la mesure provient surtout des injections.

La figure 7.7 présente les résultats obtenus avec la solution de HPAM-18M à 800 ppm. Sur la même figure, on présente les prédictions issues des équations 7.8, 7.9 et 7.10. On distingue deux régimes. Pour les plus bas débits ($Q/H^2 < 10^{-2}$ m/s), la différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle est très proche de la valeur attendue si l'écoulement était laminaire. Pour les débits supérieurs, la différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle ΔP est supérieure aux prédictions issues des mesures au rhéomètre. Cet écart croît en fonction du débit. Pour le plus grand débit imposé au fluide, ΔP est trente fois supérieure aux prédictions.

7.3.2 Effet de la concentration dans une géométrie donnée

On élargit cette étude aux trois solutions de HPAM-18M présentées au début de ce chapitre. De la même façon, on injecte chaque solution à débit contrôlé et on mesure la

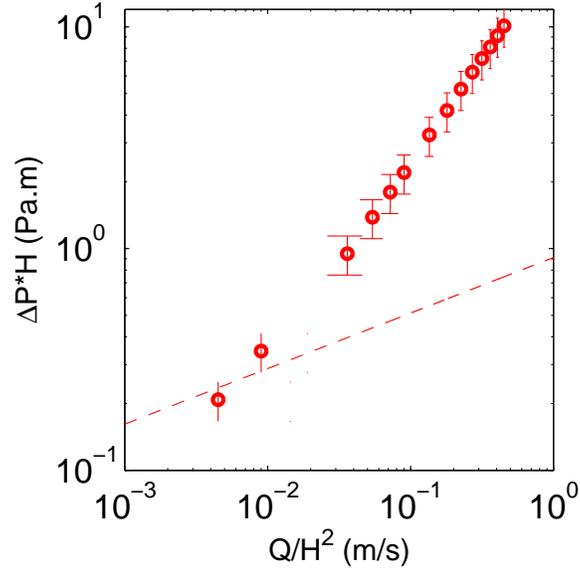


FIGURE 7.7 – (○) : Différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle constitué du milieu 1 en fonction du débit imposé. (–) Prédictions issues de la courbe d’écoulement obtenue au rhéomètre.

différence de pression aux bornes du micromodèle. On compare ces mesures aux prédictions issues de la courbe d’écoulement au rhéomètre. On observe une tendance similaire pour chacune des trois solutions. Pour les plus bas débits, les mesures en micromodèles sont en bon accord avec les prédictions issues des mesures au rhéomètre. Au-delà d’un débit critique Q_c que l’on estime à $100 \mu\text{L/h}$ (ie $Q_c/H^2 \simeq 10^{-2} \text{ m/s}$), la différence de pression mesurée dans le micromodèle est supérieure aux prédictions et cet écart croît en fonction du débit imposé. Étant donnée la précision de nos mesures, on peut considérer que ce débit critique Q_c est identique pour les trois solutions de l’étude.

Une instabilité hydrodynamique est possiblement à l’origine de cette dissipation additionnelle. On se réfère alors à ce que prévoit le critère de Packdel-McKinley [61] en s’appuyant sur l’étude de Zilz *et al.* [64] où les auteurs ont établi un critère pour un canal sinueux. Littéralement, le critère de Packdel-McKinley est donné par :

$$\frac{N_1 \lambda v}{\eta \dot{\gamma} \mathcal{R}} \geq M^2, \quad (7.11)$$

où N_1 est la première différence des contraintes normales, $\eta \dot{\gamma}$ la contrainte, λ le temps de relaxation de la solution de polymères et v la vitesse du fluide, \mathcal{R} la courbure de la géométrie et M une constante qui dépend de la géométrie de l’écoulement. Nous adaptons alors ce critère à notre géométrie. On considère que la vitesse est de l’ordre de $v \simeq \dot{\gamma} H$ et que la courbure de $\mathcal{R} = 1/W$. On fait l’hypothèse que Wi est à la fois donné par $Wi = N_1/\sigma$ et $Wi = \lambda \dot{\gamma}$. Cette dernière expression est valable pour un fluide d’Oldroyd B. On aboutit à

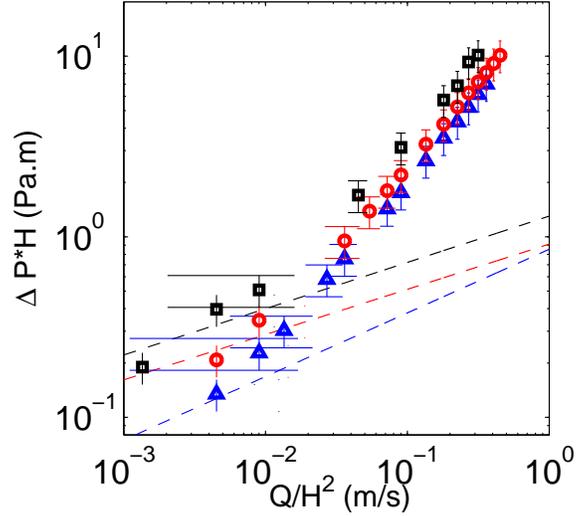


FIGURE 7.8 – Différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle en fonction du débit imposé pour le HPAM-18M (\blacktriangle) : 400 ppm, (\circ) : 800 ppm, (\blacksquare) : 1000 ppm. Les droites en traits pointillés concernent les prédictions issues de la courbe d'écoulement obtenue au rhéomètre.

une condition qui indique que l'écoulement est instable si :

$$Wi^2 \geq M^2 \frac{W}{H}, \quad (7.12)$$

avec M de l'ordre de 1. En considérant la géométrie des canaux, l'écoulement est supposé être instable dès que Wi est supérieur à 3.

Pour situer l'expérience par rapport à ce critère, on doit estimer le taux de cisaillement que subit le fluide à un débit donné. La résistance hydrodynamique étant plus grande dans les arborescences que dans le réseau de canaux, c'est dans cette zone que l'on estime le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. On définit un débit critique Q_c . C'est celui à partir duquel la différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle est supérieure à celle que l'on prédit si l'écoulement était laminaire, le taux de cisaillement moyen $\dot{\gamma}$ subit par le fluide est tel que :

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{6Q_c}{WH^2} \right) \left(1 + \frac{H}{W} \right) f^* \left(\frac{H}{W} \right) \left(\frac{2}{3} \right) \left(b^* + \frac{a^*}{nf^*} \right), \quad (7.13)$$

où a^* , b^* et f^* sont des constantes tabulées. L'équation 7.13 donne un taux de cisaillement de 35 s^{-1} .

En se référant à la figure 7.1, on note qu'un taux de cisaillement de 35 s^{-1} se situe dans une zone où Wi commence à croître en fonction de $\dot{\gamma}$. Dans cette gamme de taux de cisaillement, le rhéomètre n'est pas assez sensible pour mesurer des contraintes normales inférieures à 10 Pa. Il est donc difficile d'estimer la valeur précise de Wi pour ce taux de

cisaillement. Une extrapolation de la tendance issue des mesures jusqu'à 35 s^{-1} conduit à une valeur de Wi entre 5 et 10 selon les solutions. Compte-tenu de l'équation 7.12, on s'attend à ce que l'écoulement soit élastiquement instable si $Wi > 3$. Cette analyse nous conduit donc à penser que l'instabilité élastique est bien à l'origine de cette dissipation supplémentaire dans le micromodèle. L'énergie est aussi dissipée à travers les instabilités d'écoulement.

Pour confirmer ce résultat, nous avons imagé les lignes de courant de l'écoulement par microscopie. Pour cela, nous avons dilué des latex fluorescents de $1 \mu\text{m}$ de diamètre (Invitrogen FluoSphères) dans la solution de polymères. Afin d'avoir un champ suffisamment large, nous avons utilisé un objectif à faible grossissement (10X). Nous avons alors consigné un temps d'ouverture du shutter suffisamment grand pour que sur une image une particule fluorescente dessine une trainée correspondant à la trajectoire qu'elle a suivie. Sur l'image, l'intensité de la trajectoire est donc d'autant plus grande que la vitesse est faible. Avec l'objectif utilisé, la profondeur de champ est grande (quelques microns) et même si on focalise à mi-hauteur du canal, on voit quand même les trajectoires proches des parois. Ainsi, sur les images que nous présentons, les trajectoires les plus intenses sont celles des latex proches des parois.

Comme la majeure partie de la dissipation a lieu dans les injections, c'est dans cette zone que l'on choisit d'imager l'écoulement. On se place dans le canal immédiatement consécutif au trou d'injection (de longueur L_1). Cette zone est repérée sur la figure 7.9.

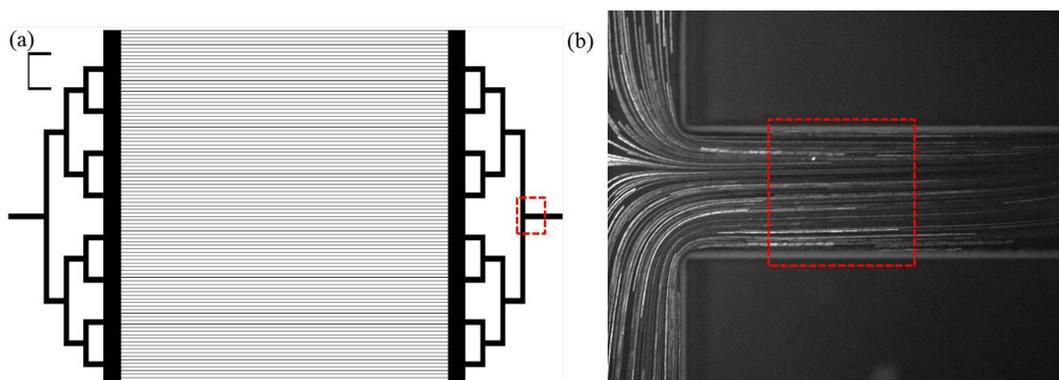


FIGURE 7.9 – (a) : Image globale d'un micromodèle. Le carré rouge en traits pointillés repère la zone où l'observation de l'écoulement se fait. (b) : Photographie des trajectoires décrites par les latex fluorescents dilués dans la solution de HPAM-18M à 400 ppm ($Q_c/H^2 \simeq 10^{-3} \text{ m/s}$) obtenue avec l'objectif 10X. Le carré rouge en traits pointillés repère la zone dans laquelle sont faites les acquisitions présentées sur les figures 7.10 et 7.11.

Pour la gamme basse de débit (ie $Q_c/H^2 \simeq 10^{-3} \text{ m/s}$), les lignes de courant décrites sont parallèles entre elles, témoignant d'un écoulement laminaire (fig.7.10 (gauche)).

On image ensuite les lignes de courant au débit critique (ie $Q_c/H^2 \simeq 10^{-2} \text{ m/s}$) à partir duquel on dissipe plus d'énergie dans le micromodèle que ce qui est prévu par la loi rhéolo-

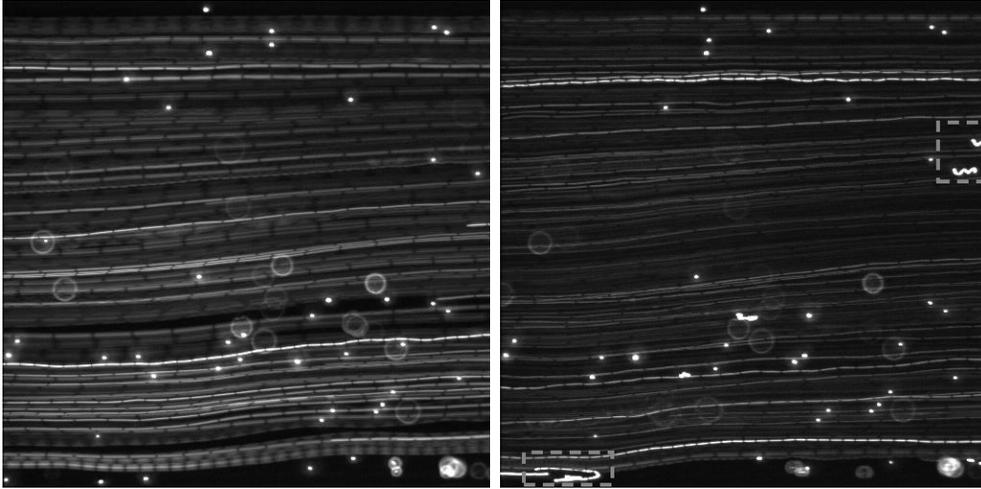


FIGURE 7.10 – Photographie des trajectoires décrites par les latex fluorescents dilués dans la solution de HPAM-18M à 400 ppm dans l’arborescence de la zone d’injection. (gauche) $Q/H^2 \simeq 10^{-3}$. (droite) $Q/H^2 \simeq 10^{-2}$.

gique de volume (fig.7.10 (droite)). On remarque que des latex suivent des trajectoires non rectilignes. Il semble qu’une composante orthogonale de la vitesse se développe. L’intensité non constante des latex sur une même ligne de courant indique que le champ de vitesse fluctue aussi sur l’épaisseur du canal. On observe même des latex qui ont une trajectoire dans le sens opposé à l’écoulement principal. Ces événements sont repérés par un cadre en traits pointillés gris sur la figure 7.10 (droite). L’écoulement est donc turbulent ce qui explique que l’on mesure une différence de pression aux bornes du micromodèle plus grande que celle qui est prédite par la courbe d’écoulement du rhéomètre.

Ces trajectoires perturbées deviennent de plus en plus fréquentes quand le débit imposé augmente, comme l’illustre la figure 7.11.

7.4 Effet de la géométrie du réseau de canaux

On se pose ici la question de cerner dans quelle mesure les jonctions orthogonales et l’hétérogénéité jouent un rôle sur la stabilité de l’écoulement et la dissipation de l’énergie. Pour cela, on s’intéresse à l’écoulement d’une même solution (HPAM-18M 400 ppm) au sein des trois géométries que nous avons présentées au début de ce chapitre (milieu 1, 2 et 3).

La figure 7.12 présente les résultats que nous avons obtenus. Quelle que soit la géométrie, l’observation au premier ordre est la même que celle que nous avons fait précédemment. Pour la gamme basse de débit (i.e. $Q/H^2 \leq 5 \times 10^{-3}$), les prédictions issues de la courbe d’écoulement rendent bien compte des mesures faites en micromodèles. Il existe un débit critique ($Q \simeq 50 \mu\text{L}/\text{h}$) au-delà duquel cet accord n’existe plus. Compte-tenu de la précision de nos mesures nous estimons que Q_c est identique pour les trois géométries de l’étude.

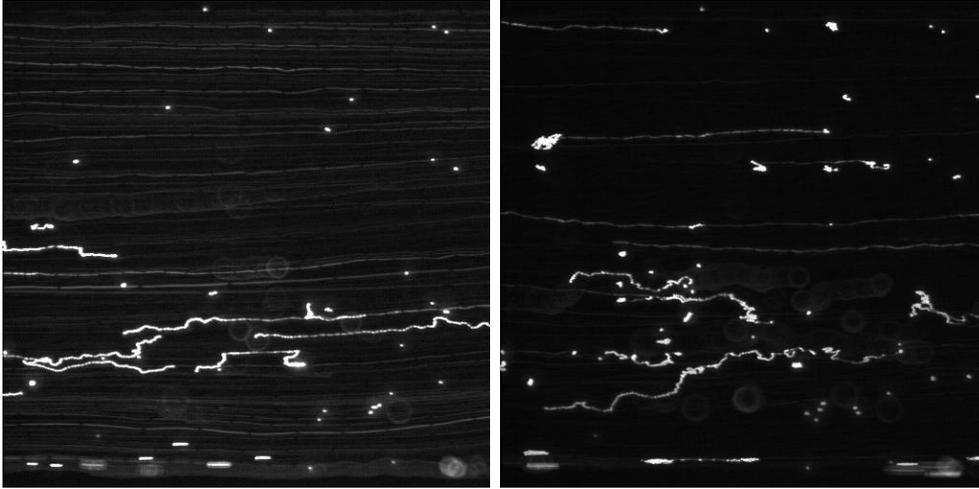


FIGURE 7.11 – Photographies des trajectoires décrites par les latex fluorescents dilués dans la solution de HPAM-18M à 400 ppm dans l’arborescence de la zone d’injection. (gauche) $Q/H^2 \simeq 10^{-1}$. (droite) $Q/H^2 \simeq 3 \times 10^{-1}$.

En revanche, dans la gamme haute de débit ($Q \geq 50 \mu\text{L/h}$ i.e. $Q/H^2 \geq 5 \times 10^{-3}$), on note que la pression mesurée aux bornes du micromodèle est plus grande dans le milieu poreux hétérogène que dans les milieux 1 et 2. Bien que la majeure partie de la dissipation ait lieu dans les injections, le réseau de canaux est donc à l’origine d’effets non négligeables sur la mesure. Un tel résultat laisse penser que la forte courbure au voisinage des jonctions est à l’origine de dissipations additionnelles. Il faudrait, pour pouvoir conclure, refaire des mesures dans un micromodèle où la résistance hydraulique des injections est négligeable devant celle du milieu. Il faut pour cela fabriquer un micromodèle à deux niveaux où la profondeur de l’arborescence d’injection est très supérieure à celle du milieu.

7.4.1 Effet de l’hétérogénéité de section

Nous avons souhaité cerner de façon qualitative quel était le rôle de l’hétérogénéité sur la stabilité de l’écoulement.

Nous avons imagé l’écoulement dans le poreux hétérogène (milieu 1) à des débits croissants. A chaque fois, nous avons sondé différents endroits du poreux et les photos que nous présentons sont représentatives qualitativement de la situation que nous avons observée en différents points du micromodèle.

Nous avons choisi d’imager les lignes de courant avec un objectif à fort grossissement (60X) de façon à limiter la zone d’observation à deux canaux parallèles. Nous présentons une série d’images prises à des débits croissants dans une zone représentative de la situation observée dans tout le micromodèle. Un des canaux est quasi-droit alors que le canal inférieur présente une forte hétérogénéité.

La figure 7.13 présente une image de l’écoulement au débit critique au-delà duquel

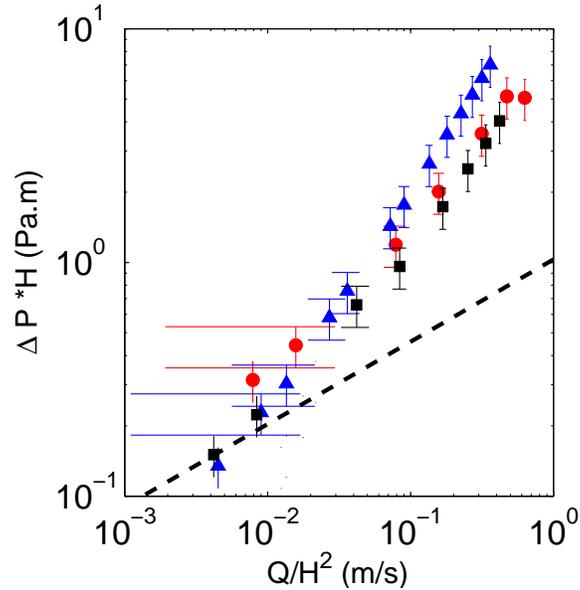


FIGURE 7.12 – Différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle en fonction du débit imposé pour le HPAM-18M-400 ppm, (\blacktriangle) : milieu 1, (\circ) : milieu 2, (\blacksquare) : milieu 3. La droite en traits pointillés concerne la prédiction issue de la courbe d'écoulement obtenue au rhéomètre.

la pression mesurée aux bornes du micromodèle devient supérieure aux prédictions (i.e. $Q/H^2 \simeq 10^{-2}$ m/s). Dans le canal à faible rapport d'aspect, les lignes de courant sont parallèles entre elles, l'écoulement est laminaire. Dans le canal où le rapport d'aspect est plus important on note qu'un latex a une trajectoire singulière dans un "coin" du canal. Il semble s'amorcer un vortex. Nos observations ont montré que ces événements restent marginaux à ce débit et n'existent que dans les zones où le rapport d'aspect est maximum.

Pour des débits supérieurs (i.e. $Q/H^2 \simeq 5 \times 10^{-2}$ m/s), on observe la formation de ces vortex de plus en plus fréquemment (fig.7.14 (gauche)). Plus au centre du canal, on observe des lignes de courant qui se croisent ce qui signifie que l'écoulement est turbulent. Dans le canal où le rapport d'aspect est plus faible, l'écoulement apparaît laminaire.

Enfin, nous présentons une image (fig.7.14 (droite)) témoignant de l'état de l'écoulement dans la gamme haute des débits investigués (i.e. $Q/H^2 \simeq 10^{-1}$ m/s). Dans le canal où le rapport d'aspect est faible, la vitesse est telle que le temps de séjour dans la zone dans laquelle on regarde est trop court pour que l'on distingue clairement les lignes de courant. Celles-ci semblent parallèles entre elle. En revanche, dans le canal à fort rapport d'aspect, on note d'importantes recirculations dans la zone où le canal s'élargit. La section apparente du canal dans lequel s'écoule le fluide est alors réduite, ce qui peut expliquer que la pression mesurée soit supérieure.

Cependant, cet effet n'est pas assez marqué pour que nous puissions mesurer une sen-

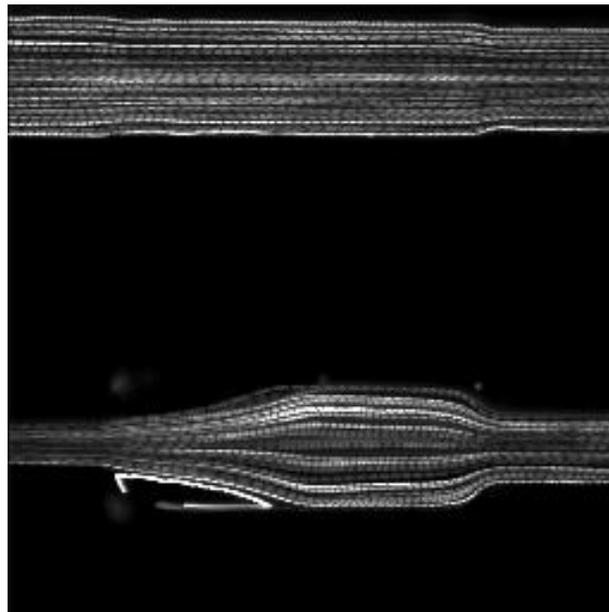


FIGURE 7.13 – Photographies des trajectoires décrites par les latex fluorescents dilués dans la solution de HPAM-18M à 400 ppm dans le milieu 2 - $Q/H^2 \simeq 10^{-2}$ m/s.

sible différence entre les tendances mesurées entre les micromodèles 2 et 3. En effet, la figure 7.12 montre que la tendance est la même pour les micromodèles 2 et 3. Par ailleurs, les trajectoires semblent moins perturbées que dans les injections. Il serait intéressant de réaliser un motif où les hétérogénéités sont plus grandes afin de souligner plus clairement l'effet de l'hétérogénéité.

7.4.2 Effet de la courbure

Dans la gamme de débits pour lesquels il existe un bon accord entre les prédictions et les mesures faites en micromodèle (i.e. $Q/H^2 \geq \times 10^{-2}$), les images mettent en avant un écoulement laminaire, comme le montre la figure 7.15(gauche). En effet, les lignes de courant décrites par les latex fluorescents sont parallèles les unes par rapport aux autres. A proximité d'une jonction, on note que les lignes de courant sont déformées, mais cela n'occasionne pas de comportement turbulent. Le fluide suit des chemins préférentiels. C'est attendu puisqu'on a imposé une hétérogénéité sur la largeur des pores du milieu poreux.

Proche du débit critique à partir duquel la différence de pression est supérieure aux prédictions, on observe très localement des lignes de courant qui se chevauchent (figure 7.15(droite)). Ces événements singuliers se produisent à proximité d'un noeud. Spontanément le fluide coule dans un canal parallèle au sens de l'injection. La présence du noeud se matérialise par l'absence de paroi ce qui va avoir tendance à déformer les lignes de courant. En tentant d'envahir la jonction orthogonale, les lignes de courant se courbent et se

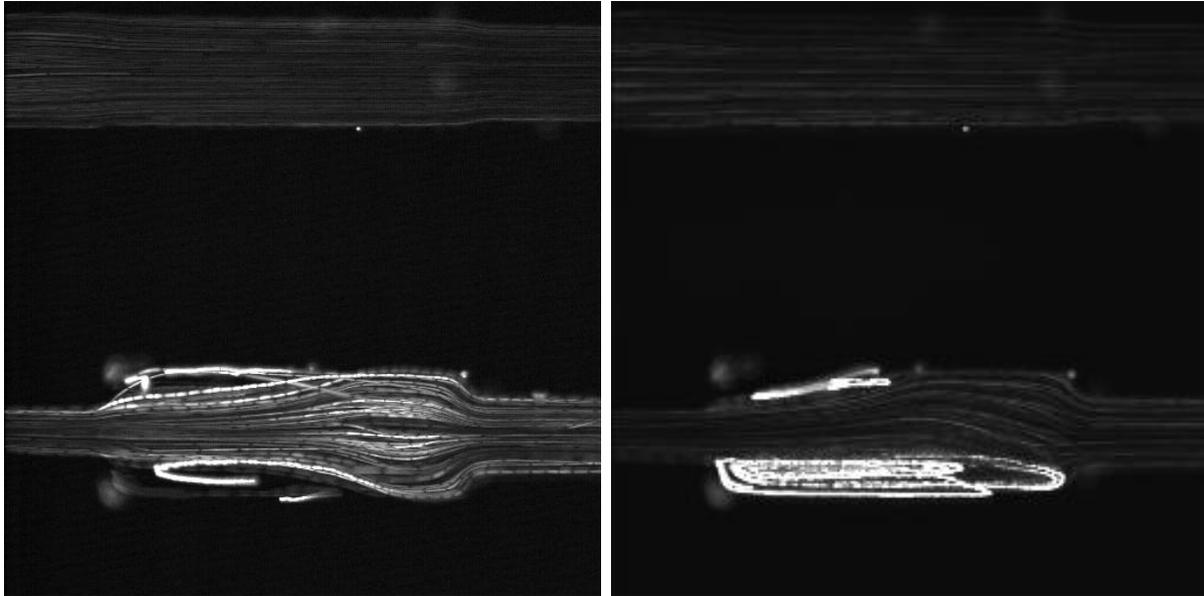


FIGURE 7.14 – Photos des trajectoires décrites par les latex fluorescents dilués dans la solution de HPAM618M à 400 ppm dans le milieu 2. (gauche) $Q=1000 \mu\text{L}/\text{h}$ soit $Q/H^2 \simeq 9.5 \times 10^{-2} \text{ m/s}$. (droite) $Q=3000 \mu\text{L}/\text{h}$ soit $Q/H^2 \simeq 2.85 \times 10^{-1} \text{ m/s}$.

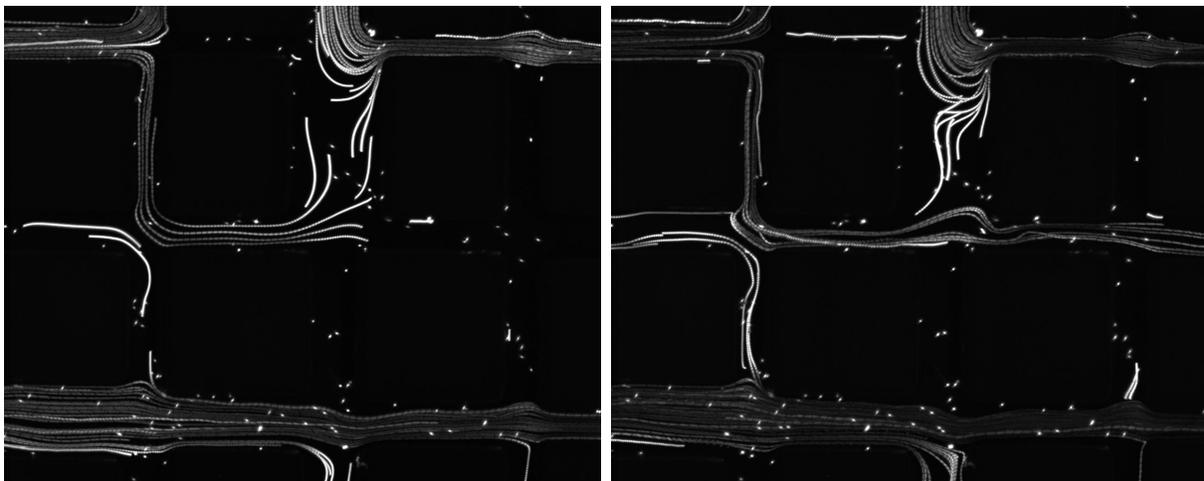


FIGURE 7.15 – Photos des trajectoires décrites par les latex fluorescents dilués dans la solution de HPAM618M à 400 ppm dans le milieu 1, le débit est tel que $Q/H^2 \simeq 10^{-2} \text{ m/s}$.

croisent de plus en plus fréquemment.

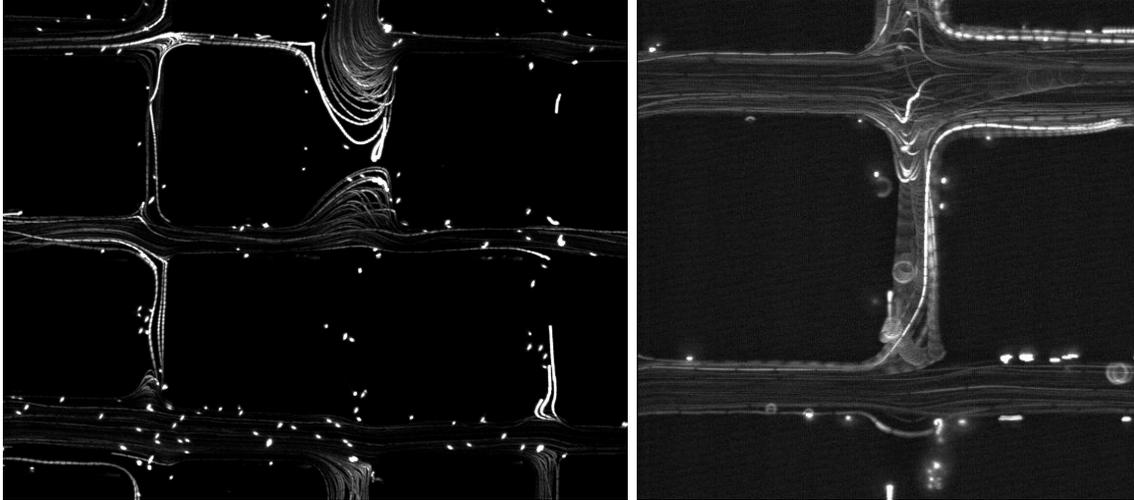


FIGURE 7.16 – Photos des trajectoires décrites par les latex fluorescents dilués dans la solution de HPAM618M à 400 ppm dans le milieu 1. (gauche) $Q=1000 \mu\text{L}/\text{h}$ soit $Q/H^2 \simeq 9.5 \times 10^{-2} \text{ m/s}$. (droite) $Q=3000 \mu\text{L}/\text{h}$ soit $Q/H^2 \simeq 2.85 \times 10^{-1} \text{ m/s}$.

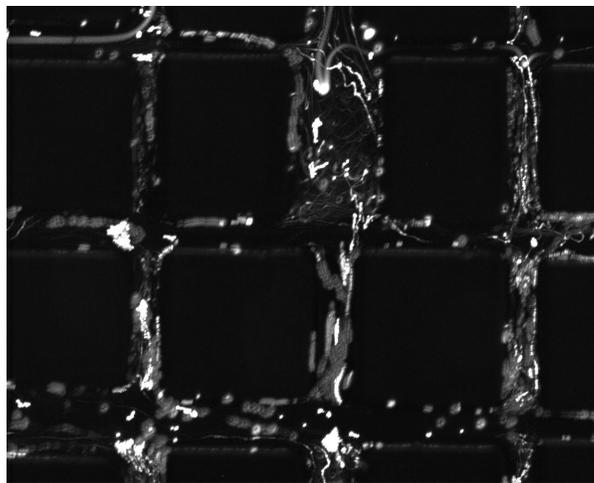


FIGURE 7.17 – Photos des trajectoires décrites par les latex fluorescents dilués dans la solution de HPAM618M à 400 ppm dans le milieu 1 ($Q/H^2 \simeq 2.85 \times 10^{-1} \text{ m/s}$).

Pour un débit suffisamment grand (i.e. $Q/H^2 \geq 9.5 \times 10^{-2} \text{ m/s}$), les lignes de courant se déforment plus amplement à proximité d'une jonction pour envahir partiellement des jonctions orthogonales puis revenir dans le canal parallèle. Les lignes de courant provenant de deux canaux parallèles consécutifs se croisent alors au sein de la jonction orthogonale (fig.7.16 (gauche)). Une zone où les lignes trajectoires sont désordonnées se forme.

Pour les plus grands débits (i.e. $Q/H^2 \geq 2.85 \times 10^{-1}$ m/s), la vitesse du fluide dans les jonctions parallèles est telle que le temps de séjour des latex dans ces canaux est trop faible pour qu'on puisse voir une trajectoire (fig.7.17 (droite)). En revanche, on distingue des trajectoires très perturbées au niveau des jonctions orthogonales, ce qui témoigne des fluctuations de vitesse locales importantes.

7.5 Conclusion

Nous avons montré dans les deux chapitres précédents qu'une solution élastique était susceptible de s'écouler de façon turbulente dans une géométrie courbée telle qu'un cône-plan ou un simple canal droit. Nous montrons ici que la turbulence élastique a beaucoup plus de conséquences dans des géométries plus complexes que dans un canal rectiligne. En effet, l'augmentation de pression dans le micromodèle poreux est jusqu'à 30 fois supérieure à celle que l'on prédit pour un écoulement laminaire. Dans un canal rectiligne, on a mesuré une dissipation au plus trois fois supérieure à celle que l'on prédit pour un écoulement laminaire.

Nous avons commis une erreur dans le dimensionnement des micromodèles. Par conséquent, la différence de pression que nous mesurons est principalement celle des pattes d'injections. L'effet de la géométrie des microcanaux est donc minoritaire mais nous notons tout de même des effets.

D'un point de vue général, nos mesures ont montré qu'il existe deux régimes d'écoulement. Aux faibles débits d'injection, la différence de pression mesurée aux bornes du micromodèle est en bon accord avec les prédictions issues de la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre. Il existe un débit critique au-delà duquel la différence de pression dans le micromodèle devient très supérieure aux prédictions. Pour les plus grands débits explorés, la pression mesurée est 30 fois supérieure aux prédictions pour un écoulement laminaire. On peut donc conclure que l'on est en présence d'une instabilité élastique.

Le critère de Packdel-McKinley adapté à notre géométrie prédit effectivement un écoulement instable dans cette gamme de débit. Les images des lignes de courant que nous avons obtenues par microscopie ont montré que dans les injections, les latex fluorescents décrivent des trajectoires très chaotiques aux parois pour des débits où la différence de pression mesurée est plus grande que les prédictions.

Les mesures dans différentes géométries ont une nouvelle fois souligné l'effet de la courbure sur la dissipation d'énergie. En effet, nous avons mesuré une différence de pression supérieure dans le réseau de canaux hétérogènes relativement à celle mesurée dans les ensembles de canaux parallèles. Les zones de forte courbure au niveau des jonctions entre canaux sont le lieu de fortes turbulences. Nos images ont montré des lignes de courant enchevêtrées et très fluctuantes, témoignant de fortes fluctuations de vitesses locales.

Ces mesures constituent des résultats préliminaires. Nous nous attachons à poursuivre ces expériences au sein de micromodèles mieux dimensionnés où les résistances hydroliques des pattes d'injection sont négligeables devant celles des microcanaux. Cela est possible en réalisant un micromodèle à plusieurs niveaux. Il s'agit de réaliser des micromodèles où les injections sont bien plus profondes que les microcanaux.

Conclusions et perspectives

Dans cette thèse, nous avons étudié l'écoulement de fluides viscoélastiques utilisés dans l'EOR tels que des solutions de HPAM de hautes masses molaires et des solutions de micelles géantes à des échelles de tailles caractéristiques des milieux poreux. Nous nous sommes posés la question de savoir quelles pouvaient être les conséquences de la rhéofluidification, le glissement ou l'élasticité sur l'écoulement de solutions viscoélastiques à l'échelle micrométrique.

Dès lors que les écoulements dépendent du temps ou sont turbulents, le rhéomètre n'est plus l'appareil adapté pour prédire l'écoulement dans un microcanal. Nous avons donc utilisé la microfluidique pour étudier les écoulements de ces fluides dans des microcanaux dont au moins une des dimensions est submillimétrique. La grande liberté qui nous est offerte dans le choix des géométries nous a permis d'étudier ces écoulements dans des milieux très différents.

La technique la plus développée pour fabriquer des outils microfluidiques consiste à utiliser un élastomère (le PDMS) qui présente l'inconvénient de gonfler au contact de l'huile [124]. Afin de dépasser cette limite, nous avons développé un protocole se basant sur les techniques de photolithographie classique permettant la fabrication robuste et reproductible d'outils microfluidiques transparents. Le substrat utilisé est le SU-8, une résine photosensible. Nous avons obtenu des micromodèles qui résistent à des pressions testées jusqu'à 5 bars environ.

Grâce à cette technique, nous avons ainsi pu étudier des écoulements diphasiques eau/huile au sein de ces outils microfluidiques. Nous avons présenté les résultats d'expériences de drainage d'une huile modèle au sein de micromodèles poreux par des solutions de HPAM diluées rhéofluidifiantes. L'effet du pouvoir rhéofluidifiant de ces solutions a été étudié en jouant sur la concentration et la masse molaire. Qualitativement, l'invasion du micromodèle s'est révélée semblable à celle observée avec des fluides newtoniens [22]. Aux bas débits imposés, il existe un régime dans lequel le fluide pousseur digite dans le milieu poreux et décrit des figures fractales. A partir d'un certain débit, le front d'invasion est compact et la saturation résiduelle en huile à la percolation est faible. Le modèle qui rendait compte des résultats d'invasion pour un fluide newtonien s'est révélé adapté aux expériences de drainage avec les solutions de HPAM. Nous avons seulement adapté le

modèle pour tenir compte du caractère non-newtonien des fluides pousseurs.

Nos expériences en micromodèle ont montré que la rhéofluidification tend à encourager la digitation du fluide pousseur en situation de drainage.

Les conséquences du glissement peuvent être dramatiques, notamment dans les milieux de faibles perméabilités. En effet, ce sont les forces visqueuses qui permettent de remobiliser l'huile. Si la solution glisse, ces forces visqueuses diminuent. Dans l'EOR, on cherche à injecter des polymères de très hautes masses afin d'obtenir des viscosités élevées à de très faibles concentrations. L'idéal serait d'injecter un polymère de haute masse molaire, visqueux à basse concentration, peu rhéofluidifiant et qui ne glisse pas.

Cette étude a été réalisée avec des solutions de HPAM diluées ne développant pas de contraintes normales. En augmentant la concentration, nous avons constaté que ces solutions présentaient des forces élastiques. Nous avons cherché à comprendre quelles sont les conséquences de l'élasticité sur l'écoulement. Notre étude a d'abord été réalisée dans un simple canal droit. Nous avons ensuite complexifié les géométries et avant de nous intéresser au cas du milieu poreux hétérogène.

Nos expériences ont confirmé l'existence d'instabilités élastiques en canal droit pour une solution de polymère concentrée. Ces fluctuations de vitesse n'ont pas de conséquences si la solution est très peu rhéofluidifiante. En revanche, lorsque la solution est suffisamment rhéofluidifiante, ces fluctuations de vitesse ont des conséquences sur la rhéologie globale. Dans ce cas, nous montrons que la turbulence induit une homogénéisation du profil de viscosité. Nous avons mesuré une dissipation additionnelle jusqu'à trois fois supérieure à celle prédite pour un écoulement laminaire.

Les conséquences sont encore plus importantes dans des géométries complexes. Là encore, nos expériences ont montré que la turbulence élastique était à l'origine de dissipations supplémentaires. Dans un réseau de canaux connectés, nos mesures de pression aux bornes des micromodèles poreux ont montré que la dissipation était jusqu'à 30 fois supérieure aux prédictions pour un écoulement laminaire. Cependant, ces expériences en géométries complexes constituent seulement des résultats préliminaires. En effet, une erreur dans le dimensionnement des micromodèles nous a conduit à mesurer majoritairement l'effet des pattes d'injection. Il s'agirait dans des études complémentaires de refaire ces expériences dans des micromodèles où la résistance hydraulique des injections est négligeable par rapport à celle du milieu. Il faudra pour cela développer des micromodèles à deux niveaux d'épaisseurs. Quoiqu'il en soit, l'amplitude des effets sur ces expériences préliminaires est impressionnant.

Il reste à déterminer si l'instabilité élastique est responsable d'une remobilisation d'huile en milieu poreux. La difficulté réside dans le fait que pour développer des contraintes normales significatives, ces solutions doivent être concentrées et sont par conséquent très visqueuses. Ainsi, dès les faibles débits imposés, les nombres capillaires sont grands. Par conséquent, il devient difficile de sonder le régime capillaire. Une telle étude demande

un effort d'optimisation de la géométrie des microcanaux du poreux modèle. Aussi à des nombres capillaires faibles, les nombres de Weissenberg (Wi) dépassent rarement 10. Il est probable que les effets d'élasticité soient trop faibles pour avoir un effet notable sur l'invasion. A l'échelle du puit, la salinité des saumures dans lesquelles sont dissoutes ces polymères est parfois importante et nos mesures ont montré que la salinité faisait chuter les forces élastiques.

Une alternative aux solutions de polymères concentrées sont les solutions de tensioactifs capables de s'auto-assembler en micelles de taille micrométrique. En effet nos mesures ont montré que ces solutions développaient des nombres de Weissenberg importants dès les très faibles taux de cisaillement ($\dot{\gamma} \simeq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Nos expériences ont montré que ces systèmes s'écoulaient de façon très instable même dans un canal droit. Il nous a ainsi été difficile de caractériser la rhéologie de ces solutions. Reste que ces solutions sont visqueuses, abaissent la tension de surface et sont très élastiques. Elles apparaissent alors comme des fluides pousseurs idéaux pour le drainage.

Nous avons réalisé ainsi des expériences de drainage en micromodèle semblables à celles présentées au chapitre 3 en utilisant la solution de micelles géantes très élastiques (issues de la formulation B à 0.2%(wt)). L'intérêt est que le nombre de Weissenberg (Wi) est supérieur à 30 quel que soit le taux de cisaillement imposé [181]. La figure 7.18 présente le scénario typique que nous avons observé lors de l'invasion du micromodèle par la solution issue de cette formulation.

Le comportement en drainage n'est pas du tout comparable à celui observé avec les solutions de polymères diluées. L'invasion est à priori "classique" jusqu'à la percolation. En revanche, après la percolation, on constate que la saturation résiduelle en huile continue de décroître dans le temps. Les poches d'huile piégées à la percolation sont progressivement drainées sous forme de gouttelettes d'huile remobilisées en amont du front d'invasion.

Cette émulsification peut éventuellement être due aux propriétés de mélange accrues par la turbulence élastique comme le montrent des études récentes [71]. Pour former des gouttes, les forces visqueuses doivent être du même ordre que les forces capillaires, c'est à dire $\eta\dot{\gamma}R/\gamma \simeq 1$ (i.e. $Ca \simeq 1$). Dans nos expériences, le nombre capillaire est au plus de 10^{-4} et nos mesures à la goutte pendante ont montré que la tension n'était pas inférieure à 10^{-1} mN/m. Les forces visqueuses ne sont donc pas responsables de l'émulsification.

Nous avons alors pensé qu'un tel comportement était peut-être lié au fait que la surface devient de plus en plus hydrophile dans le temps. Les mesures d'angle de contact ont permis de constater qu'à l'échelle de quelques minutes, l'angle de contact formé par une goutte de tensioactif posée sur une surface de SU-8 immergée dans l'huile évolue dans le temps. On passe d'une situation de mouillage partiel à une situation où l'angle n'existe plus et le milieu est complètement hydrophobe 7.19.

Un tel résultat suggère que la surface devient de plus en plus hydrophobe dans le temps. La cinétique de mouillage ne permet donc pas d'expliquer la remobilisation de ces gouttelettes d'huile. Des expériences complémentaires sont donc requises pour expliquer un tel

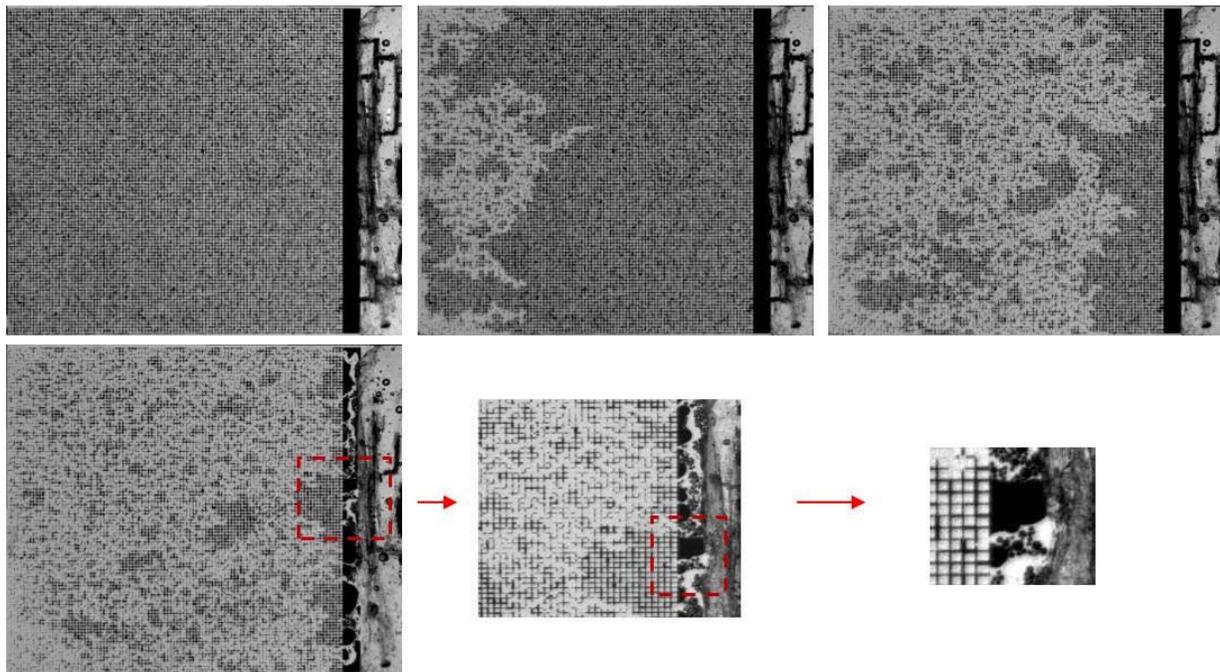


FIGURE 7.18 – Images de l’invasion d’un micromodèle poreux hétérogène. L’invasion se fait de la gauche vers la droite à un débit imposé de $10 \mu\text{L}/\text{h}$. L’huile en place est du dodecane coloré (noir) et le fluide pousseur est la solution de surfactant B à 0.2%(wt) étudiée au chapitre 5. (haut) Temps d’invasion de la gauche vers la droite : $t=0$, 860 s, 1760 s. (bas) Image de l’invasion à $t=4180$ s avec focalisation croissante sur la zone d’injection de la gauche vers la droite.

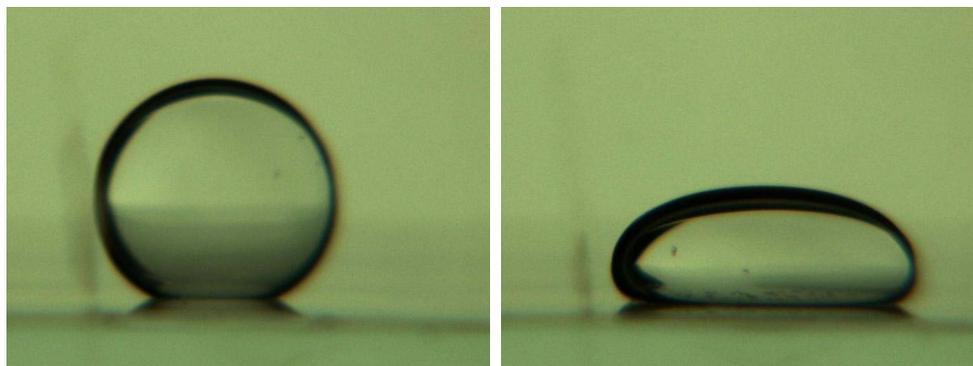


FIGURE 7.19 – Goutte d’une solution issue de la formulation A à 0.2%(wt) posée sur une surface de SU-8 immergée dans le dodecane. A gauche la goutte a été posée depuis 13 secondes alors qu’à droite elle est posée sur la surface depuis 3 minutes et 25 secondes.

comportement.

Pour isoler l’effet de l’élasticité sur l’invasion, il pourrait être intéressant d’effectuer

une étude comparative du drainage de l'huile avec des solutions issues de la formulation A (chapitre 5) de différentes salinité. Nous avons effectivement montré que la force ionique permet de moduler l'élasticité de la solution sans avoir d'effet sur la viscosité de la solution. On peut ainsi espérer réaliser des expériences de drainage à même nombre capillaire tout en modulant l'élasticité.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Au cours de cette thèse, le rôle de la rhéofluidification et du glissement ont clairement été mis en évidence. Nos expériences laissent penser que l'élasticité a également un impact sur le drainage de l'huile. Il serait intéressant de quantifier cet effet dans des études futures. Aussi, il serait intéressant de réaliser ces mêmes expériences d'invasion avec d'autres types de formulations utilisées en EOR comme des mousses ou du gaz.

Bibliographie

- [1] P. G. Saffman and G. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1958, **245**, 312–329.
- [2] H. A. Barnes, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1995, **56**, 221–251.
- [3] A. Cuenca and H. Bodiguel, *Physical Review Letters*, 2013, **110**, 108304.
- [4] C. Cottin, 2010.
- [5] S. Muller, R. Larson and E. Shaqfeh, *Rheologica Acta*, 1989, **28**, 499–503.
- [6] A. Groisman and V. Steinberg, *Nature*, 2000, **405**, 53–55.
- [7] A. N. Morozov and W. van Saarloos, *Physics reports*, 2007, **447**, 112–143.
- [8] D. Wang, J. Cheng, Q. Yang, W. Gong, Q. Li and F. Chen, SPE annual technical conference and exhibition, 2000.
- [9] C. L. Perrin, P. M. Tardy, K. S. Sorbie and J. C. Crawshaw, *Journal of colloid and interface science*, 2006, **295**, 542–550.
- [10] R. Kumar, G. Kalur, L. Ziserman, D. Danino and S. Raghavan, *Langmuir*, 2007, **23**, 12849–12856.
- [11] N. Spenley, M. Cates and T. McLeish, *Physical review letters*, 1993, **71**, 939.
- [12] M. Cates, *Macromolecules*, 1987, **20**, 2289–2296.
- [13] M. Cates, *Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**, 371–375.
- [14] S. Manneville, L. Bécu and A. Colin, *European Physical Journal-Applied Physics*, 2004, **28**, 361–374.
- [15] M.-A. Fardin, D. Lopez, J. Croso, G. Grégoire, O. Cardoso, G. McKinley and S. Le-rouge, *Physical review letters*, 2010, **104**, 178303.
- [16] L. Talon, D. Bauer, N. Gland, S. Youssef, H. Auradou and I. Ginzburg, *Water Resources Research*, 2012, **48**, year.

- [17] P.-S. Laplace, *Oeuvres complètes de Laplace*, 1835.
- [18] T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, **95**, 65–87.
- [19] R. H. Christopher and S. Middleman, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1965, **4**, 422–426.
- [20] D. Bartolo, G. Degré, P. Nghe and V. Studer, *Lab on a Chip*, 2008, **8**, 274–279.
- [21] B. Levaché, A. Azioune, M. Bourrel, V. Studer and D. Bartolo, *Lab on a Chip*, 2012, **12**, 3028–3031.
- [22] C. Cottin, H. Bodiguel and A. Colin, *Physical Review E*, 2010, **82**, 046315.
- [23] R. Lenormand, E. Touboul and C. Zarcone, *Journal of Fluid Mechanics*, 1988, **189**, 165–187.
- [24] C. Chevalier, A. Lindner and E. Clement, *Physical review letters*, 2007, **99**, 174501.
- [25] P. Tabeling, G. Zocchi and A. Libchaber, in *Physicochemical Hydrodynamics*, Springer, 1989, pp. 515–525.
- [26] G. Homsy, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1987, **19**, 271–311.
- [27] L. Paterson, *Physical review letters*, 1984, **52**, 1621.
- [28] G. Løvoll, Y. Méheust, R. Toussaint, J. Schmittbuhl and K. J. Måløy, *Physical Review E*, 2004, **70**, 026301.
- [29] D. Wilkinson and J. F. Willemsen, *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 1983, **16**, 3365.
- [30] B. Xu, Y. Yortsos and D. Salin, *Physical Review E*, 1998, **57**, 739.
- [31] D. Wilkinson, *Physical Review A*, 1986, **34**, 1380.
- [32] O. I. Frette, K. J. Måløy, J. Schmittbuhl and A. Hansen, *Physical Review E*, 1997, **55**, 2969.
- [33] K. T. Tallakstad, H. A. Knudsen, T. Ramstad, G. Løvoll, K. J. Måløy, R. Toussaint and E. G. Flekkøy, *Physical review letters*, 2009, **102**, 074502.
- [34] J. Sanchez-Reyes and L. A. Archer, *Langmuir*, 2003, **19**, 3304–3312.
- [35] C. W. Macosko and R. G. Larson, 1994.
- [36] Y. Tasaka and M. Iima, *Journal of Fluid Mechanics*, 2009, **636**, 475.

- [37] R. Byron Bird and P. J. Carreau, *Chemical Engineering Science*, 1968, **23**, 427–434.
- [38] M. Escudier, S. Rosa and R. Poole, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2009, **161**, 19–29.
- [39] G. Degré, P. Joseph, P. Tabeling, S. Lerouge, M. Cloitre and A. Ajdari, *Applied physics letters*, 2006, **89**, 024104–024104.
- [40] P. G. De Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell university press, 1979.
- [41] A. V. Dobrynin and M. Rubinstein, *Progress in Polymer Science*, 2005, **30**, 1049–1118.
- [42] J. Zhang, X. Li and X. Li, *Progress in Polymer Science*, 2012, **37**, 1130–1176.
- [43] M. Cates and S. Candau, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1990, **2**, 6869.
- [44] H. Rehage and H. Hoffmann, *Molecular Physics*, 1991, **74**, 933–973.
- [45] M. Johnson and D. Segalman, *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics*, 1977, **2**, 255–270.
- [46] P. Olmsted, O. Radulescu and C.-Y. Lu, *Journal of Rheology*, 2000, **44**, 257.
- [47] M.-A. Fardin and S. Lerouge, *The European Physical Journal E*, 2012, **35**, 1–29.
- [48] J.-F. Berret, D. Roux, G. Porte and P. Lindner, *EPL (Europhysics Letters)*, 1994, **25**, 521.
- [49] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse and D. Roux, *Langmuir*, 1994, **10**, 955–961.
- [50] R. Mair and P. Callaghan, *EPL (Europhysics Letters)*, 1996, **36**, 719.
- [51] J.-B. Salmon, A. Colin, S. Manneville and F. Molino, *Physical review letters*, 2003, **90**, 228303.
- [52] E. Lauga, M. P. Brenner and H. A. Stone, *arXiv preprint cond-mat/0501557*, 2005.
- [53] C. Bouzigues, P. Tabeling and L. Bocquet, *Physical review letters*, 2008, **101**, 114503.
- [54] Y. M. Joshi, A. K. Lele and R. Mashelkar, *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 2000, **89**, 303–335.
- [55] F. Brochard and P. De Gennes, *Langmuir*, 1992, **8**, 3033–3037.
- [56] T. Schmatko, H. Hervet and L. Leger, *Physical review letters*, 2005, **94**, 244501.
- [57] É. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit and P.-G. De Gennes, *Hydrodynamique physique*, EDP sciences Les Ulix, France, 2001.

- [58] S. Muller, R. Larson and E. Shaqfeh, *Rheologica Acta*, 1989, **28**, 499–503.
- [59] R. Larson, E. S. Shaqfeh and S. Muller, *J. Fluid Mech*, 1990, **218**, 573–600.
- [60] E. S. Shaqfeh, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1996, **28**, 129–185.
- [61] P. Pakdel and G. H. McKinley, *Physical review letters*, 1996, **77**, 2459–2462.
- [62] G. H. McKinley, P. Pakdel and A. Öztekin, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1996, **67**, 19–47.
- [63] J. Zilz, R. Poole, M. Alves, D. Bartolo, B. Levache and A. Lindner, *arXiv preprint arXiv :1109.5046*, 2011.
- [64] J. Zilz, R. Poole, M. Alves, D. Bartolo, B. Levaché and A. Lindner, *Journal of Fluid Mechanics*, 2012, **712**, 203–218.
- [65] M. M. Denn, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2001, **33**, 265–287.
- [66] V. Bertola, B. Meulenbroek, C. Wagner, C. Storm, A. Morozov, W. van Saarloos and D. Bonn, *Physical review letters*, 2003, **90**, 114502.
- [67] A. Groisman and V. Steinberg, *New Journal of Physics*, 2004, **6**, 29.
- [68] L. Pan, A. Morozov, C. Wagner and P. Arratia, *arXiv preprint arXiv :1204.4660*, 2012.
- [69] D. Bonn, F. Ingremeau, Y. Amarouchene and H. Kellay, *Physical Review E*, 2011, **84**, 045301.
- [70] A. D. Stroock, S. K. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezić, H. A. Stone and G. M. Whitesides, *Science*, 2002, **295**, 647–651.
- [71] R. Poole, B. Budhiraja, A. Cain and P. Scott, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2012.
- [72] S. Majumdar and A. Sood, *Physical Review E*, 2011, **84**, 015302.
- [73] A. Fouxon and V. Lebedev, *Physics of Fluids*, 2003, **15**, 2060.
- [74] X. zhang, F. Pan, W. Guan, D. Li, X. Li and S. Guo, SPE Enhanced Oil Recovery Conference, 2011.
- [75] D. Wang, G. Wang, H. Xia, S. Yang and W. Wu, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2011.
- [76] H. Jiang, W. Wu, D. Wang, Y. Zeng, S. Zhao and J. Nie, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2008.

- [77] Z. Kemplowski and M. Dziubinski, *Rheol. Acta*, 1978, **17**, 176–187.
- [78] R. Marshall and A. Metzner, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1967, **6**, 393–400.
- [79] D. Broseta, F. Medjahed, J. Lecourtier and M. Robin, *SPE Advanced Technology Series*, 1995, **3**, 103–112.
- [80] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. Schueller and G. M. Whitesides, *Analytical chemistry*, 1998, **70**, 4974–4984.
- [81] J.-B. Salmon, A. Ajdari, P. Tabeling, L. Servant, D. Talaga and M. Joanicot, *Applied physics letters*, 2005, **86**, 094106–094106.
- [82] J. Zhang, K. Tan and H. Gong, *Polymer testing*, 2001, **20**, 693–701.
- [83] T. Sikanen, S. Tuomikoski, R. A. Ketola, R. Kostianen, S. Franssila and T. Kotiaho, *Lab on a Chip*, 2005, **5**, 888–896.
- [84] F. Walther, P. Davydovskaya, S. Zürcher, M. Kaiser, H. Herberg, A. M. Gigler and R. W. Stark, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007, **17**, 524.
- [85] J. El-Ali, I. R. Perch-Nielsen, C. R. Poulsen, D. D. Bang, P. Telleman and A. Wolff, *Sensors and Actuators A : Physical*, 2004, **110**, 3–10.
- [86] R. Dangla, S. Lee and C. Baroud, 2010, **14**, 2059–2061.
- [87] J. Martinez-Quijada, S. Caverhill-Godkewitsch, M. Reynolds, L. Gutierrez-Rivera, R. Johnstone, D. Elliott, D. Sameoto and C. Backhouse, *Sensors and Actuators A : Physical*, 2013.
- [88] F. T. M. G. R. S. M. A. J. K. F. Jackman, R. J., *J. Micromech. Microeng.*, 2001, **11**, 263–269.
- [89] R. Y. S. Li, C.B. Freidhoff and R. Ghodssi, *J. Micromech. Microeng.*, 2003, **13**, 732–738.
- [90] S. S. Tuomikoski, *Sens; Actuators A*, 2005, **120**, 408–415.
- [91] P. H. Lorenz, M. Laudon, *Microelectron. Eng.*, 1998, **42**, 371–374.
- [92] W. Lang, *Mat. Sci. Eng. R*, 1996, **R17**, 1–55.
- [93] F. Blanco, M. Aguirregabiria, J. Garcia, J. Berganzo, M. Tijero, M. Arroyo and J. Ruano, *J. Micromech. Microeng*, 2004, **14**, 1047–1056.
- [94] R. Collins, *Reinhold Publishing Corporation*, 1961.

- [95] K. T. Tallakstad, H. A. Knudsen, T. Ramstad, G. Lovoll, K. J. Maloy, R. Toussaint and E. G. Flekkoy, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 074502.
- [96] C. Cottin, H. Bodiguel and A. Colin, *Phys. Rev. E*, 2011, **84**,.
- [97] G. S. B. M.Ferer and D. H. Smith, *Transport in Porous Media*, 2010, **86**, 243–259.
- [98] X. Y. M. Wu and K. B. Neeves, *Lab on a Chip*, 2012, **12**, 253–261.
- [99] C. Cottin, H. Bodiguel and A. Colin, *Phys. Rev. E*, 2010, **82**,.
- [100] D. W. J.P. Stockes and H. Lindsay, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**, 1718.
- [101] P. Zhu and K. Papadopoulos, *Phys. Rev. E.*, 2012, **86**, 046313.
- [102] M. Romano, M. Chabert, A. Cuenca and H. Bodiguel, *Physical Review E*, 2011, **84**, 065302.
- [103] R. Lenormand, C. Zarcone and A. Sarr, *J. Fluid Mech.*, 1983, **135**, 337–353.
- [104] R. Lenormand and C. Zarcone, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **54**, 2226–2229.
- [105] R. Lenormand, *Proc. R. Soc. London, A*, 1989, **423**, 159–168.
- [106] N. Karadimitriou, V. Joekar-Niasar, S. Hassanizadeh, P. Kleingeld and L. Pyrak-Nolte, *Lab on a Chip*, 2012, **12**, 3413–3418.
- [107] D. Wilkinson and J. F. Willemsen, *J. Phys. A : Math. Gen.*, 1983, **16**, 3365–3376.
- [108] G. Lovoll, Y. Meheust, R. Toussaint, J. Schmittbuhl and K. J. Maloy, *Phys. Rev. E*, 2004, **70**, 026301.
- [109] D. Wilkinson, *Phys. Rev. A*, 1986, **34**, 1380–1391.
- [110] B. Xu, Y. C. Yortsos and D. Salin, *Phys. Rev. E*, 1998, **57**, 739–751.
- [111] O. I. Frette, K. J. Maloy, J. Schmittbuhl and A. Hansen, *Phys. Rev. E*, 1997, **55**, 2969–2975.
- [112] M. Ferer, G. S. Bromhal and D. H. Smith, *Phys. Rev. E*, 2007, **76**, 046304.
- [113] K. Sorbie and P. Clifford, *Chemical engineering science*, 1991, **46**, 2525–2542.
- [114] M. V. D’Ángelo, H. Auradou, C. Allain, M. Rosen and J.-P. Hulin, *Physics of Fluids*, 2008, **20**, 034107–034107.
- [115] K. Sorbie, P. Clifford and E. Jones, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, **130**, 508–534.
- [116] V. Ciriello and V. Di Federico, *Advances in Water Resources*, 2012, **43**, 38–51.

- [117] C. L. Perrin, P. M. J. Tardy, K. S. Sorbie and J. C. Crawshaw, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **295**, 542–550.
- [118] M. Balhoff, D. Sanchez-Rivera, A. Kwok, Y. Mehmani and M. Prodanovic, *Transport in Porous Media*, 2012, **93**, 363–379.
- [119] T. Sochi, *arXiv preprint arXiv :1011.0760*, 2010.
- [120] C. Tsakiroglou, M. Theodoropoulou and V. Karoutsos, *AIChE journal*, 2003, **49**, 2472–2486.
- [121] C. D. Tsakiroglou, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2004, **117**, 1–23.
- [122] G. Chauveteau, M. Tirrell and A. Omari, *Journal of colloid and interface science*, 1984, **100**, 41–54.
- [123] A. Omari, M. Moan and G. Chauveteau, *Journal of Rheology*, 1989, **33**, 1.
- [124] F. G. R. Dangla and C. Baroud, *Lab on a Chip*, 2010, **10**, 2972–2978.
- [125] A. G. P. Abgrall and N. Nguyen, *Electrophoresis*, 2007, **28**, 4539–4551.
- [126] Y. T. G. Liu and Y. Kan, *Microsystem Technologies*, 2005, **11**, 343–346.
- [127] S. Tuomikoski and S. Franssila, *Physica Scripta*, 2004, **T114**, 223–226.
- [128] S. A. J. Carlier and P. Tabourier, *J. Micromech. Microeng.*, 2004, **14**, 619–624.
- [129] W. H. A. Heeren and D. Kern, *Microelectronic Engineering*, 2005, **83**, 1669–1672.
- [130] A. Dobrynin and M. rubinstein, *Progress in polymer science*, 2005, **30**, 1049–1118.
- [131] T. Sikanen, *Ph.D. thesis*, Faculty of Pharmacy of the University of Helsinki, 2007.
- [132] Y. Son, *Polymer*, 2007, **48**, 632–637.
- [133] P. Nghe, P. Tabeling and A. Ajdari, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2010, **165**, 313–322.
- [134] Z. Chu and Y. Feng, *Soft Matter*, 2010, **6**, 6065–6067.
- [135] Z. Chu, Y. Feng, X. Su and Y. Han, *Langmuir*, 2010, **26**, 7783–7791.
- [136] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford university press New York, 1999, vol. 2.
- [137] J.-F. Berret, in *Molecular gels : materials with self-assembled fibrillar networks*, Springer, 2006, ch. Rheology of wormlike micelles : equilibrium properties and shear-banding transition, pp. 667–720.

- [138] H. Rehage and H. Hoffmann, *Molecular Physics*, 1991, **74**, 933–973.
- [139] M. Cates, *Macromolecules*, 1987, **20**, 2289–2296.
- [140] R. Bird, R. Armstrong and O. Hassager, *Book*, 1987, 786 pages.
- [141] S. Lerouge and J.-F. Berret, in *Polymer Characterization*, ed. K. Dusek and J.-F. Joanny, Springer Berlin / Heidelberg, 2010, vol. 230, pp. 1–71.
- [142] J.-P. Decruppe, R. Cressely, R. Makhloufi and E. Cappelaere, *Colloid & Polymer Science*, 1995, **273**, 346–351.
- [143] R. Makhloufi, J.-P. Decruppe, A. Ait-Ali and R. Cressely, *EPL (Europhysics Letters)*, 1995, **32**, 253.
- [144] K. Feindel and P. Callaghan, *Rheologica Acta*, 2010, **49**, 1003–1013.
- [145] M.-A. Fardin, T. Divoux, M.-A. Guedeau-Boudeville, I. Buchet-Maulien, J. Browaes, G. McKinley, S. Manneville and S. Lerouge, *Soft Matter*, 2012, **8**, 2535–2553.
- [146] L. Becu, S. Manneville and A. Colin, *Physical Review Letters*, 2004, **93**, 18301.
- [147] L. Becu, D. Anache, S. Manneville and A. Colin, *Physical Review E*, 2007, **76**, 011503.
- [148] S. Majumdar and A. K. Sood, *Phys. Rev. E*, 2011, **84**, 015302.
- [149] S. Lerouge, M. Argentina and J.-P. Decruppe, *Physical Review Letters*, 2006, **96**, 88301.
- [150] S. Lerouge, M.-A. Fardin, M. Argentina, G. Gregoire and O. Cardoso, *Soft Matter*, 2008, **4**, 1808–1819.
- [151] M.-A. Fardin, B. Lasne, O. Cardoso, G. Gregoire, M. Argentina, J.-P. Decruppe and S. Lerouge, *Physical Review Letters*, 2009, **103**, 28302.
- [152] T. M. Clausen, P. K. Vinson, J. R. Minter, H. T. Davis, Y. Talmon and W. G. Miller, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 414–484.
- [153] Z. Chu and Y. Feng, *Soft Matter*, 2010, 6065–6067.
- [154] B. M. Baumert and S. J. Muller, *Rheologica Acta*, 1995, 147 :159.
- [155] A. Groisman and V. Steinberg, *New Journal of Physics*, 2004, **6**, 29.
- [156] D. Bonn and H. Kellay, *Phys. Rev. E*, 2011, **84**, 045301.
- [157] T. Burghelea, E. Segre and V. Steinberg, *Physical Review Letters*, 2006, **96**, 214502.
- [158] T. Burghelea, E. Segre and V. Steinberg, *Physics of Fluids*, 2007, **19**, 053104–053104.

- [159] S. Manneville, A. Colin, G. Waton and F. Schosseler, *Physical Review E*, 2007, **75**, 061502.
- [160] S. Pope, *Book*, 2000, 754 pages.
- [161] S. L. C. David Andereck and H. L. Swinney, *J. Fluid. Mech*, 1986, **164**, 155–183.
- [162] A. Nicolas and A. Morozov, *Physical Review Letters*, 2012, **108**, 088302.
- [163] M. Graham, *Journal of Fluid Mechanics*, 1998, **360**, 341–374.
- [164] V. Bertola, B. Meulenbroek, C. Wagner, C. Storm, A. Morozov, W. van Saarloos and D. Bonn, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 114502.
- [165] R. Larson, S. Muller and E. Shaqfeh, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1994, **51**, 195 – 225.
- [166] S. Muller, *Korea-Australia Rheol. J.*, 2008, **20**, 117–125.
- [167] K. Chen, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1991, **40**, 261–267.
- [168] R. Valette, P. Laure, Y. Demay and J. Agassant, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2004, **121**, 41–53.
- [169] O. Bonhomme, A. Morozov, J. Leng and A. Colin, *Physical Review E*, 2011, **83**, 065301.
- [170] M. M. Denn, *Annu. Rev. Fluid Mech*, 2001, **33**, 265–287.
- [171] S. Fielding, *Physical Review Letters*, 2010, **104**, 198303.
- [172] T. Burghelea, E. Segre and V. Steinberg, *Physics of Fluids*, 2005, **17**, 103101.
- [173] J. Santiago, S. Wereley, C. Meinhart, D. Beebe and R. Adrian, *Experiments in fluids*, 1998, **25**, 316–319.
- [174] P. Joseph and P. Tabeling, *Physical Review E*, 2005, **71**, 035303.
- [175] C. Masselon, 2008.
- [176] E. Bagley, *Journal of Applied Physics*, 1957, **28**, 624–627.
- [177] T. Burghelea, E. Segre and V. Steinberg, *Physics of Fluids*, 2005, **17**, 103101.
- [178] S. Berti, A. Bistagnino, G. Boffetta, A. Celani and S. Musacchio, *Physical Review E*, 2008, **77**, 055306.
- [179] N. A. Mortensen, F. Okkels and H. Bruus, *Physical Review E*, 2005, **71**, 057301.
- [180] Y. Son, *Polymer*, 2007, **48**, 632–637.

- [181] J. Beaumont, N. Louvet, T. Divoux, M.-A. Fardin, H. Bodiguel, S. Lerouge, S. Manneville and A. Colin, *Soft Matter*, 2013, **9**, 735–749.

Écoulements de fluides viscoélastiques en géométries confinées

Résumé

L'écoulement de fluides complexes à l'échelle micrométrique est une problématique qui intéresse notamment la récupération assistée du pétrole. Ici, les fluides sont des solutions de polymères et de tensioactifs capables de s'auto-assembler en micelles géantes. Nous étudions ces écoulements au sein d'outils microfluidiques fabriqués en résine SU-8 selon un protocole développé pendant cette thèse. Nous avons réalisé des expériences de drainage d'huile en milieux poreux et montré que la rhéofluidification et le glissement promeuvent le phénomène de digitation pendant l'invasion. Nos expériences montrent que ces solutions peuvent être élastiquement turbulentes à de faibles nombres de Reynolds. Ces instabilités de vitesse ont des conséquences sur la rhéologie locale du fluide dans un simple canal droit et sont une source de dissipation additionnelle dans des géométries plus complexes.

Mots clés : Drainage, Milieux poreux, Microfluidique, Micelles géantes, Rhéologie, Turbulence élastique.

Flow of viscoelastic fluids in confined geometries

Abstract

The flow of complex fluids in confined geometries is an issue of interest notably in the field of oil recovery. In this work, the fluids are polymer solutions of high molecular weight and surfactant solutions enable to form wormlike micelles. We study the flow in microfluidic devices made-up with Su-8 resin following a protocol that has been set during this PhD. We carried out experiences of oil drainage in porous media and show that shear-thinning and slippage are promoting the fingering during the invasion. Our experiences also show that these solutions can be turbulent at low Reynolds numbers. These instabilities have consequences on the local rheology in a simple straight channel and are source of additional dissipation in more complex geometries.

Keywords : Drainage, Porous media, Microfluidic, Wormlike micelles, Elastic turbulence