

Interprétation structurelle

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

6.1 Structure

Hypothèses

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

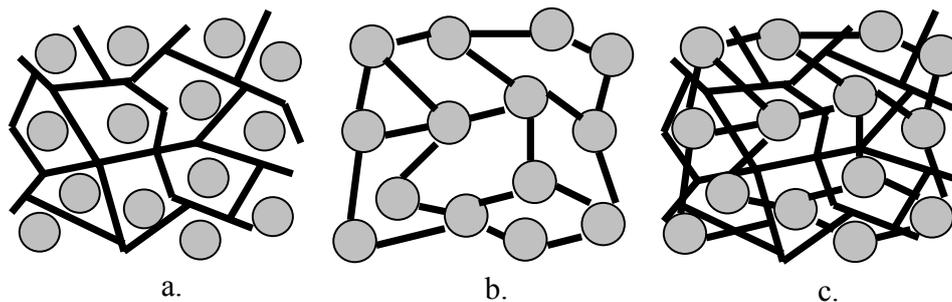


Figure 61-1 : Représentation schématique de nos hypothèses sur la structure des matériaux modèles avec a. un réseau purement argileux sans interactions avec les gouttes, b. création de liens argileux entre les gouttes uniquement et c. création de liens et d'un réseau argileux.

Suspension d'argile

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

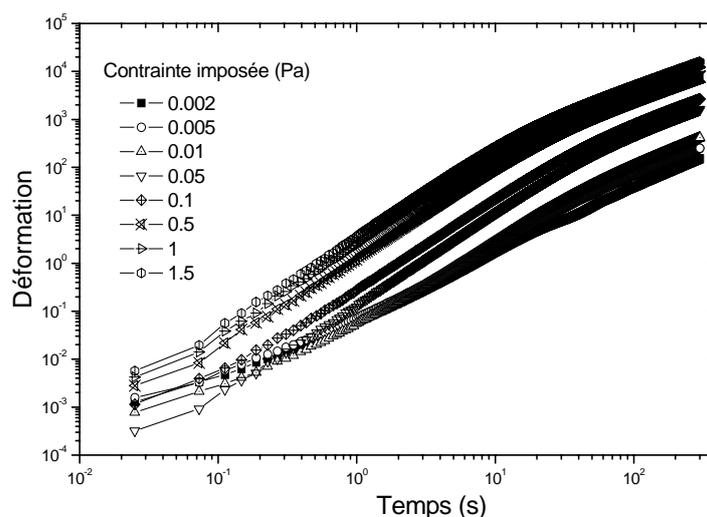


Figure 61-2 : Evolution de la déformation au cours du temps pour différents niveaux de contraintes sur une suspension d'argile organophile (3% du volume d'huile).

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

Incorporation de gouttelettes

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

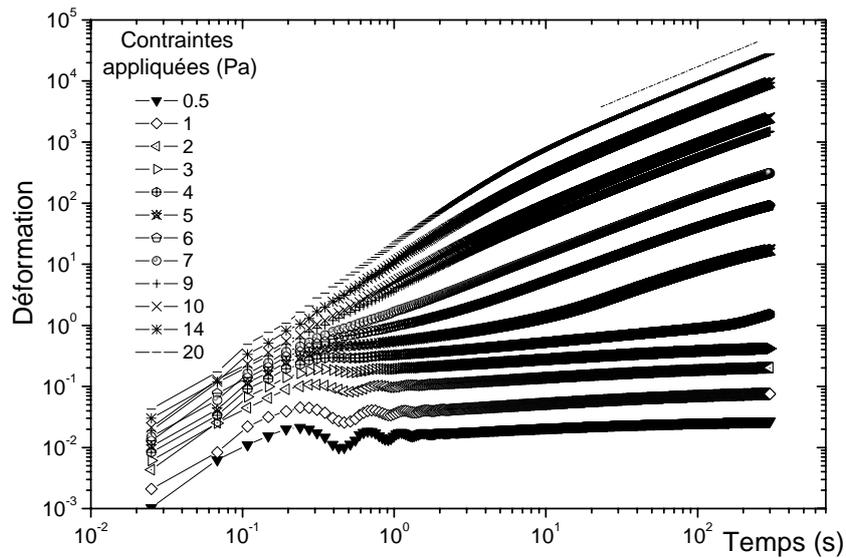


Figure 61-3 : Evolution de la déformation au cours du temps pour différents niveaux de contraintes sur une suspension d'argile organophile (3% du volume d'huile) avec 5% en volume de gouttes dispersées.

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

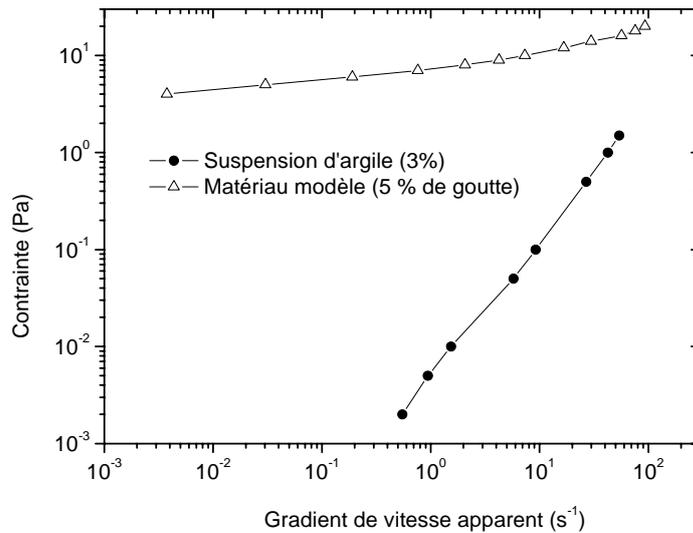


Figure 61-4 : Rhéogrammes apparents de la suspension d'argile à 3% et de cette dernière avec ajout 5 % de gouttes (données issues des figures 61-2. et 61-3).

La figure 61-4 nous montre le changement radical de comportement rhéologique entre les deux matériaux considérés. La suspension d'argile seule a un comportement newtonien tout au long de la gamme de contraintes considérées. La même suspension avec 5% de gouttelettes a un comportement de fluide à seuil. Nous pouvons également noter l'apparition d'un gradient de vitesse critique de valeur $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, en dessous duquel nous ne pouvons obtenir d'écoulement permanent.

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

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

6.2 Fluctuations de vitesse dans le régime transitoire du matériau réel

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.4 Régime transitoire des matériaux modèles

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

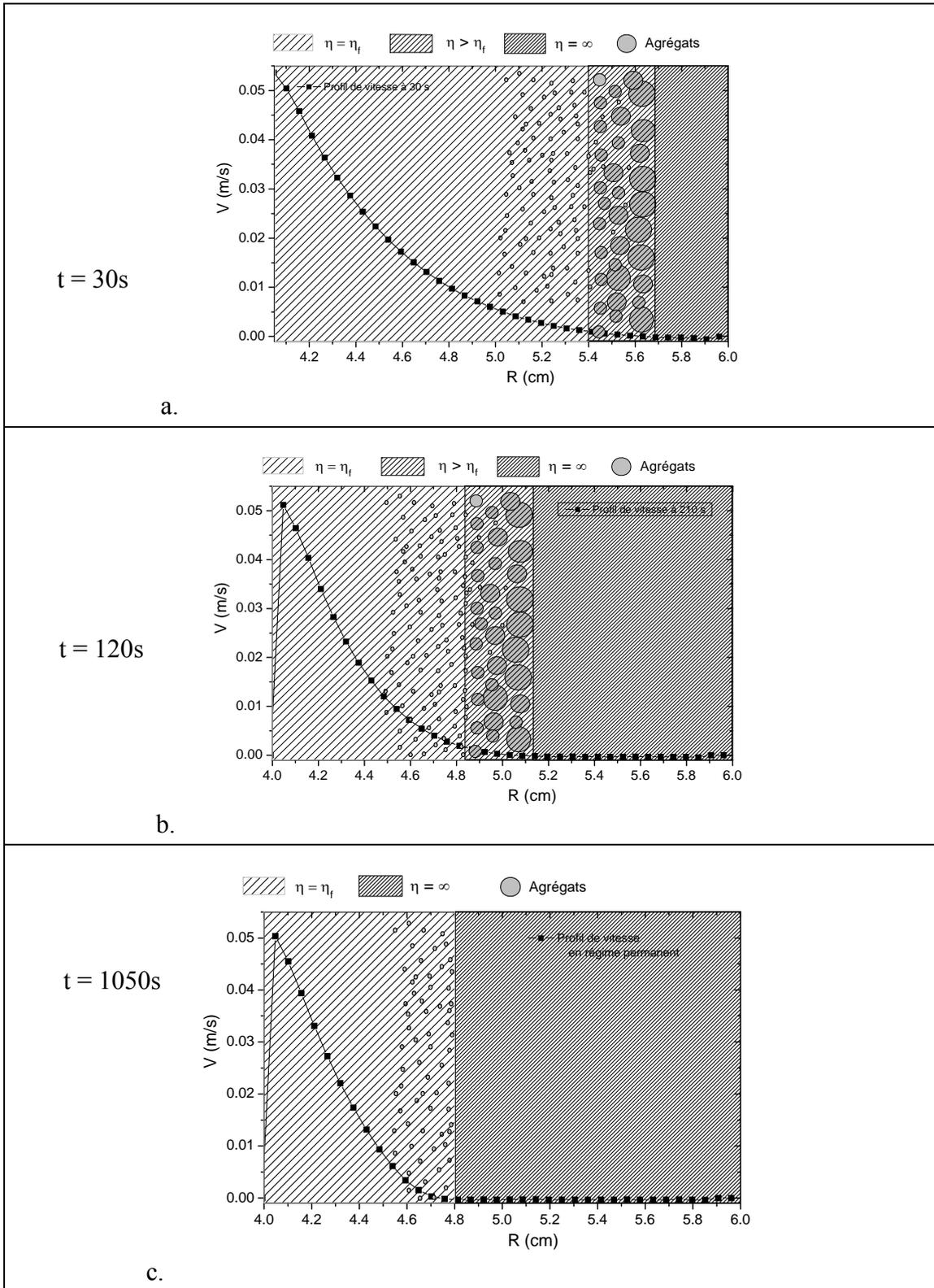


Figure 64-1 : Schématisation de l'hypothèse d'un front de percolation suivant différents temps et basé sur les profils de vitesse obtenus en vélocimétrie par IRM pour le matériau modèle avec $\phi = 70\%$, a. après 30s, b. après 210s et c. en régime permanent (1050s).

6.5 Elasticité et structure

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

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

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

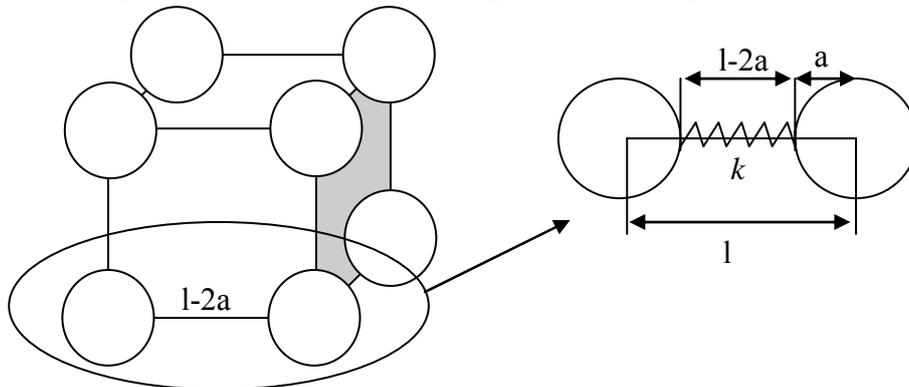


Figure 65-1 : Représentation d'une maille élémentaire d'un réseau cubique simple et des longueurs caractéristiques du réseau.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ou encore en fonction de G et ϕ :

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

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

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

On a alors :

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

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

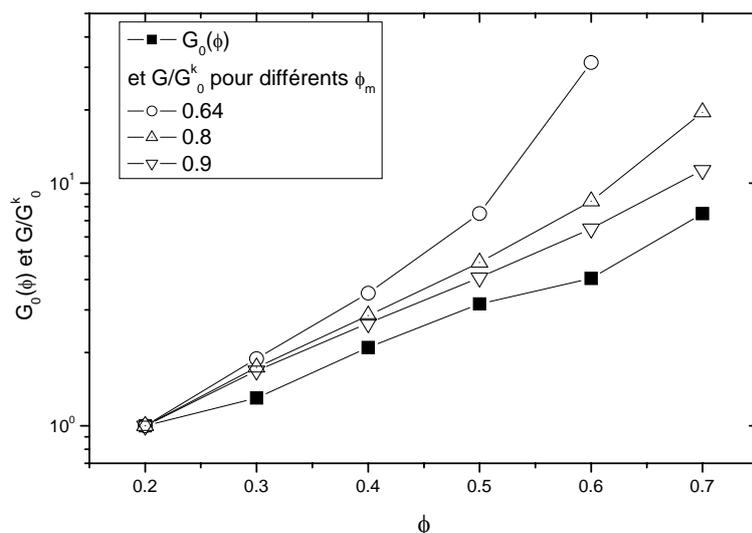


Figure 65-2 : Valeurs expérimentales de $G_0(\phi)$ comparées au modèle de maille cubique simple suivant l'équation 6.16 pour différents ϕ_m .

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

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

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

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

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

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

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

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

6.7 Discussion

Nous avons vu au chapitre 4 sur la figure 44-3, que les courbes d'arrêt du matériau pouvaient être réunies sur une seule courbe maîtresse démontrant l'unité du comportement rhéologique lors de la transition vers l'arrêt. Ce résultat nous indique également que l'état structurel est uniquement dépendant d'une fonction de t/θ . D'après cette description, nous pouvons voir cette émulsion argileuse comme une suspension d'éléments reliés formant des agrégats dans un fluide interstitiel de viscosité équivalente η_0 et de contrainte seuil τ_0 . Ce fluide interstitiel correspond au matériau modèle étudié mais non agrégé.

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

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

Avec ϕ_{agg} un paramètre qui représente la fraction volumique de fluide interstitiel piégée dans le réseau formé par les liens argileux entre les gouttes. La fraction volumique maximum ϕ_m est égale à $4/7$. Ce terme visqueux peut être associé avec η_0/ξ puisque les deux termes décrivent la viscosité apparente de la suspension dans un liquide simple de viscosité η_0 , ce qui nous donne une correspondance entre ϕ_{agg} et ξ . Par exemple une relation de la forme $\phi_{agg} \propto \xi^{3/5}$ rend possible une bonne représentation des données généralisées sur la courbe maîtresse (Figure 66-1).

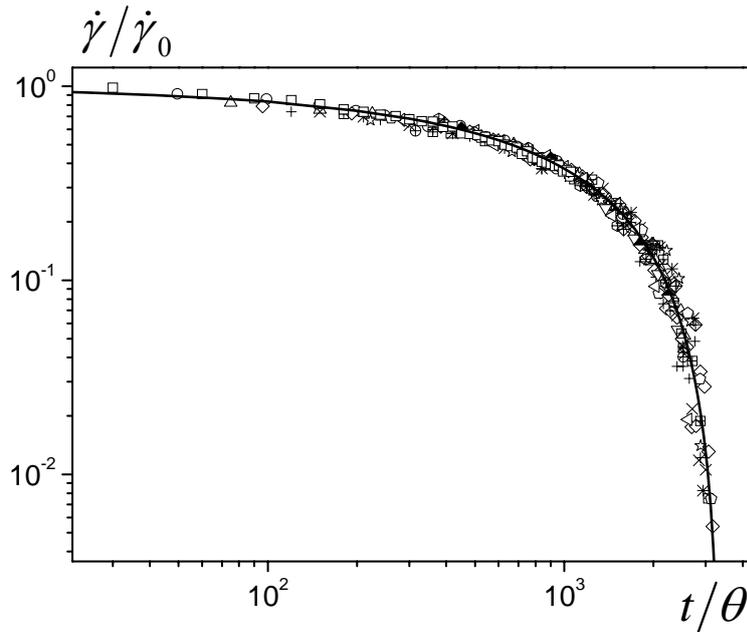


Figure 66-1 : La ligne continue représente le modèle de Mills [71, 72] appliqué aux données de la figure 44-3 (avec $\phi_{agg} = 0.00432\xi^{3/5}$)

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

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

6.8 Conclusion

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

Conclusion

Ce travail a été conduit au départ pour comprendre le lien entre les propriétés physiques macroscopiques et la microstructure des matériaux thixotropes en écoulement, à l'arrêt ou lors de leur transition liquide / solide. Nous avons étudié précisément le comportement d'un de ces fluides : une boue de forage à base d'huile. Deux problématiques apparentées au forage de puits pétroliers sont en relation avec les propriétés thixotropes de tels fluides. La première correspondant aux problèmes de redémarrage du fluide de forage après un temps de repos, et la seconde étant la sédimentation des agents alourdissant aux faibles cisaillements que l'on retrouve à l'approche de la transition liquide / solide. Pour répondre à la première, nous avons étudié le régime solide de ce matériau industriel en essayant d'utiliser des techniques proches de celles utilisées sur chantier i.e. mesures normalisées dites de « gel₀ » et de « gel₁₀ ». Nos mesures ont révélé que les effets thixotropes de ce matériau dans le domaine solide sont couramment sous estimés. Pour pallier à ce manque nous avons utilisé un modèle permettant d'estimer plus justement l'influence de la thixotropie du fluide sur le redémarrage de la boue après un temps de repos et ceci à partir de mesures simples réalisables sur chantier.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAPHIE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

