

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CERAMIQUE INDUSTRIELLE

Année : 2004

Thèse N° 43-2004

## Thèse

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Elena Alina CEAUSESCU-ERSEN**

*Application de la technique d'émission  
acoustique à la caractérisation de matériaux  
céramiques évolutifs*

Thèse dirigée par Mme Agnès SMITH et Mr Thierry CHOTARD

*Thèse soutenue le 29 novembre 2004 devant la commission d'examen composée de :*

<b>Rapporteurs :</b>	<b>Mr D. ROUBY</b>	<b>Professeur GEMPPM -- INSA, Lyon</b>
	<b>Mr G. VIGGANI</b>	<b>Professeur Lab. 3S -- Univ. J. FOURIER, Grenoble</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>Mr J-P. BONNET</b>	<b>Professeur GEMH -- ENSCI, Limoges</b>
	<b>Mr T. CHOTARD</b>	<b>Professeur GEMH -- Univ. de Limoges,</b>
	<b>Mr C. GAULT</b>	<b>Professeur GEMH -- ENSCI, Limoges</b>
	<b>Mme A. SMITH</b>	<b>Professeur GEMH -- ENSCI, Limoges</b>







## *Remerciements*

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges. Je tiens à remercier tout particulièrement Mr Jean-Pierre BONNET, Professeur à l'ENSCI pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. La réalisation de cette thèse a été rendue possible grâce à une bourse de la région Limousin, je l'en remercie.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à mes directeurs de thèse, Mme Agnès SMITH, Professeur à l'ENSCI, et Mr Thierry CHOTARD, Maître de Conférences à l'IUT de Limoges, pour leurs conseils forts enrichissants. Je voudrais aussi les remercier pour le temps et la patience qu'ils m'ont accordés tout au long de ces trois années.*

*Je suis très reconnaissante à Mr D. ROUBY, Professeur à l'INSA de Lyon, et Mr G. VIGGIANI, Professeur à Univ. J. FOURIER de Grenoble, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.*

*Je remercie tous les membres de mon jury de thèse, Mme A. SMITH, Mr J-P. BONNET, Mr T. CHOTARD, Mr C. GAULT, Mr D. ROUBY, Mr G. VIGGIANI, de me faire l'honneur d'assister à la soutenance et de juger mon travail.*

*Tout ce travail n'aurait pas pu aboutir sans la contribution importante réalisée par l'ensemble du personnel de l'ENSCI. A ce titre, je tiens particulièrement à leur adresser un grand merci pour leur disponibilité.*

*Je passe ensuite une dédicace spéciale à tous mes collègues thésards et stagiaires que j'ai eu le plaisir de rencontrer durant ces quelques années à Limoges. Surtout, je ne vais jamais oublier l'ambiance de bonne humeur qui a régné sur la mezzanine.*

*Une dernière pensée s'adresse aussi à tous mes amis : Gabit, Mirela, Mihaela, Carmen, Dana et Stefan, Moni et Vali, etc. qui m'ont encouragée toutes ces années même si dans la plupart des cas nous avons été bien loin du point de vue géographique.*

*Merci enfin à toute ma famille, à mon frère et en particulier, à mon mari, Ovidiu, de m'avoir soutenue pendant ces années et surtout d'avoir su garder son calme quand je perdais le mien. Sans lui, j'aurais eu du mal à arriver là...*



*Application de la technique d'émission acoustique à la caractérisation de matériaux céramiques évolutifs*

**Résumé** : L'émission acoustique est une technique de caractérisation non destructive habituellement mise en œuvre afin de suivre l'endommagement de matériaux soumis à des sollicitations mécaniques. Ce travail de thèse présente l'application de cette technique à des systèmes évolutifs dans le temps, en l'absence de toute contrainte mécanique externe. Le mémoire est d'abord dédié à la présentation de cette technique et que des applications recensées dans la littérature. Les premiers résultats présentés concernent le suivi de la prise du ciment alumineux pendant les premières heures (jeune âge). Les phénomènes de croissance et de frottement entre les hydrates alumino-calciques conduisent à une activité acoustique non négligeable. Dans un second temps, nous nous intéressons à la prise du plâtre seul ou avec un adjuvant retardateur de prise capable de s'adsorber à la surface du plâtre. Nous mettons en évidence la sensibilité de la technique aux phénomènes d'adsorption surfacique. Enfin, le mémoire se termine par le suivi des phénomènes d'adsorption d'eau ou de vidage de pores dans une céramique poreuse auxquels l'émission acoustique est également sensible.

**Mots clés** : Emission acoustique, ciment, plâtre, adsorption de surface, séchage, frottement entre phases solides, interfaces.



*Application of the acoustic emission technique to characterise  
ceramics materials in evolution*

**Abstract** : The acoustic emission is a non-destructive characterization technique usually applied for to monitoring the damage of materials submitted to mechanical stress. This thesis work presents the application of this technique to the study of evolving systems, in the absence of any external mechanic tension. The report begins with the presentation of this technique as well as its applications listed in the literature. The first results concern the monitoring of the calcium aluminate cement hydration phenomenon during the first hours (early age). The phenomena of growth and friction between the aluminium and calcium hydrates lead to a considerable acoustic activity. In the second time, we present the hydration of gypsum alone or in the presence of a retarding additive, which can be adsorbed at the surface of gypsum. We show that this technique is very sensitive to the surface adsorption phenomenon. Lastly, the report ends with the presentation of the studies on water adsorption or drying phenomena in a porous ceramic to which the acoustic emission is also sensitive.

**Keywords** : Acoustic emission, cement, gypsum, surface adsorption, drying, friction between solids phases, interfaces.



## Sommaire

<i>Introduction</i> .....	1
<i>Chapitre 1 Emission acoustique : technique et domaines d'application</i> .....	3
1.1 <i>Généralités sur les ondes</i> .....	4
1.1.1 <i>Types d'ondes</i> .....	4
1.1.2 <i>Cas particulier des ondes mécaniques</i> .....	4
1.2 <i>Elasticité et propagation des ondes dans un milieu élastique infini</i> .....	5
1.2.1 <i>Notions d'élasticité</i> .....	5
1.3 <i>Techniques acoustiques</i> .....	8
1.3.1 <i>Technique d'échographie ultrasonore</i> .....	9
1.3.2 <i>Technique d'émission acoustique (EA)</i> .....	11
1.3.3 <i>Paramètres des signaux d'émission acoustique</i> .....	12
1.3.4 <i>Traitement possible du signal</i> .....	14
1.4 <i>Applications de la technique d'émission acoustique (EA)</i> .....	14
1.4.1 <i>Systèmes sous sollicitations mécaniques</i> .....	14
1.4.2 <i>Systèmes évolutifs du point de vue physico-chimique en l'absence de sollicitations mécaniques</i> .....	18
1.5 <i>Conclusion</i> .....	21
<i>Bibliographie</i> .....	23
<i>Chapitre 2 Etude par émission acoustique de la prise au jeune âge d'un ciment alumineux</i> .....	29
2.1 <i>Introduction</i> .....	30
2.2 <i>Présentation du matériau</i> .....	31
2.2.1 <i>Généralités sur les ciments</i> .....	31
2.2.2 <i>Le ciment alumineux</i> .....	32
2.2.3 <i>Préparation des échantillons</i> .....	33
2.2.4 <i>Approche expérimentale</i> .....	34
2.2.5 <i>Corrélation entre caractéristiques du signal d'EA et évolution rhéologique et structurale du matériau</i> .....	36

2.3	<i>Conclusion.....</i>	<i>51</i>
	<i>Bibliographie.....</i>	<i>52</i>
<b>Chapitre 3</b>	<i>Application de l'émission acoustique à l'étude des mécanismes physico-chimiques impliqués dans l'hydratation du plâtre <math>\beta</math> seul ou adjuvanté...57</i>	
3.1	<i>Présentation du matériau.....</i>	<i>58</i>
3.2	<i>Approche expérimentale.....</i>	<i>60</i>
3.3	<i>Résultats et interprétations.....</i>	<i>62</i>
3.3.1	<i>Hydratation du plâtre <math>\beta</math>.....</i>	<i>62</i>
3.3.2	<i>Hydratation du plâtre <math>\beta</math> en présence d'adjuvants retardateurs de prise...69</i>	
3.4	<i>Conclusion.....</i>	<i>81</i>
	<i>Bibliographie.....</i>	<i>83</i>
<b>Chapitre 4</b>	<i>Etude par émission acoustique des mécanismes capillaires dans un matériau poreux.....85</i>	
4.1	<i>Introduction.....</i>	<i>85</i>
4.2	<i>Application of the acoustic emission technique to characterise liquid transfer in a porous ceramic during drying.....87</i>	
	<i>References.....</i>	<i>106</i>
4.3	<i>Conclusion.....</i>	<i>110</i>
	<i>Conclusion et perspectives.....</i>	<i>111</i>
<b>ANNEXES</b>		
	<i>Annexe I : Extrait de la norme CEN196-3.....</i>	<i>A-1</i>
	<i>Annexe II : Les différentes phases du système <math>\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}</math>.....</i>	<i>A-9</i>
	<i>Annexe III : La reproductibilité des essais d'émission acoustique .....</i>	<i>A-11</i>
	<i>Annexe IV : La mise en évidence de l'activité acoustique due à l'adsorption...A-13</i>	
	<i>Annexe V : Drainage d'un matériau poreux modèle.....</i>	<i>A-15</i>
	<i>Annexe VI : La reproductibilité des essais du séchage d'un matériau poreux modèle imbibé avec de l'eau.....</i>	<i>A-19</i>

# ***INTRODUCTION***



## ***Introduction***

Le ciment ou le plâtre, matériaux de grande diffusion, sont des solides qui, mélangés avec de l'eau, s'hydratent et conduisent progressivement à un matériau durci. Différents phénomènes interviennent au sein du matériau pendant cette période d'hydratation, encore appelée "jeune âge" : dissolution de phases solides, formation de phases hydratées ou encore apparition de porosité. Les conditions de réalisation de ces différents processus déterminent les caractéristiques mécaniques du matériau aussi bien à court terme qu'à plus longue échéance et influencent beaucoup le devenir du matériau. Aussi, toute méthode de suivi de ces évolutions est intéressante aussi bien d'un point de vue fondamental que pour l'utilisateur final.

Certaines techniques, mises en œuvre pour observer les phénomènes d'hydratation, consistent à étudier la phase solide en prélevant une partie d'un échantillon afin d'identifier les phases formées ou encore de réaliser des caractérisations mécaniques. Néanmoins, ces moyens ne permettent pas d'effectuer un suivi en continu des différents phénomènes intervenant pendant l'hydratation.

Depuis une vingtaine d'années, des caractérisations ont été effectuées à l'aide de techniques acoustiques. Récemment, une méthode de caractérisation ultrasonore en mode infini et en réflexion a été développée dans le Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes. Elle a permis de suivre le durcissement des ciments alumineux – utilisés par exemple dans la fabrication de matériaux réfractaires. Parallèlement, quelques essais préliminaires de suivi par émission acoustique de la prise d'un ciment de construction, en l'absence de toute sollicitation mécanique externe, ont montré qu'il existait des signaux dont l'origine reste à déterminer.

Dans ce contexte, l'application de l'émission acoustique est double :

1. examiner quels sont les phénomènes susceptibles d'être actifs dans le cas de systèmes évolutifs ;
2. essayer de hiérarchiser et d'identifier les phénomènes en termes d'activité acoustique.

Le mémoire comprend quatre parties. Après une présentation de la technique d'émission acoustique et de ses domaines d'application, le second chapitre est consacré à une première utilisation de l'émission acoustique pour le suivi de la prise au jeune âge d'un ciment alumineux. Dans le souci de travailler sur un matériau chimiquement un peu plus simple que le ciment, nous avons examiné l'hydratation du plâtre et nous nous sommes

intéressés plus particulièrement à l'effet d'additifs organiques. Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, nous abordons l'étude de systèmes poreux dans lesquels des phénomènes de désorption ou d'adsorption peuvent se produire.

# *CHAPITRE 1*



# **Chapitre 1 : Emission acoustique : technique et domaines d'application**

Les différentes techniques de caractérisation et d'identification jouent un rôle essentiel dans l'étude des phénomènes physico-chimiques impliqués dans l'évolution des matériaux et des systèmes en général. Le choix de la technique à mettre en œuvre pour étudier un système est principalement lié au type de phénomène à caractériser.

Concernant la science des matériaux, les techniques acoustiques ont été très largement mises en œuvre en tant que méthodes d'investigation non destructives, ceci soit pour évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, soit pour détecter les défauts internes du matériau.

Ce chapitre présente d'abord un bref rappel sur les notions générales relatives aux ondes mécaniques et à leur propagation dans un milieu isotrope et infini. Deux types de techniques acoustiques sont ensuite exposés. Enfin, nous exposons une revue bibliographique qui résume les principales applications de la technique d'émission acoustique.

## 1.1 Généralités sur les ondes

### 1.1.1 Types d'ondes

Beaucoup de phénomènes physiques se transmettent sous forme d'ondes. Parmi les différents types d'ondes identifiés nous pouvons citer : **les ondes électromagnétiques** (lumière, ondes radio, infrarouge, ultraviolet, rayons X, rayons gamma) caractérisées par la propagation simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique, **les ondes de spin**, caractérisées par la propagation d'un état d'orientation des atomes dans un milieu, ou encore **les ondes mécaniques** (vibrations mécaniques, ondes acoustiques, vagues à la surface de l'eau, ondes sismiques). En résumé, une onde est une perturbation du milieu qui se propage de proche en proche.

### 1.1.2 Cas particulier des ondes mécaniques

Un matériau peut être considéré comme un ensemble de petites masses qui peuvent osciller autour de leurs positions d'équilibre sous l'effet d'une perturbation mécanique. Lorsque les points caractérisés par le même état de vibration forment des plans parallèles l'onde obtenue est appelée **onde plane**. Au contraire, lorsque ces points sont situés sur des sphères concentriques, on parlera d'**onde sphérique**.

Un cas particulier relatif à la mécanique est l'acoustique qui étudie les problèmes physiques liés à l'émission, la propagation et la réception des ondes acoustiques. Comme toute onde mécanique, une onde acoustique nécessite un milieu matériel pour se propager, contrairement aux ondes électromagnétiques qui peuvent se propager dans le vide. Les ondes acoustiques sont en fait des vibrations produites par une variation rapide de la pression régnant dans l'air ou dans l'eau et elles sont classées selon leur fréquence :

- les infrasons :  $f < 20 \text{ Hz}$  ;
- les sons audibles :  $20 \text{ Hz} < f < 20 \text{ kHz}$  ;
- les ultrasons :  $20 \text{ kHz} < f < 200 \text{ MHz}$  ;
- les hypersons :  $f > 200 \text{ MHz}$ .

La vitesse de propagation d'une onde dépend des caractéristiques physiques du milieu traversé, notamment de la masse volumique et de l'élasticité. Le tableau 1.1 présente

les vitesses de propagation en fonction de la masse volumique pour différents milieux. Plus le milieu est rigide, plus la vitesse de propagation est élevée.

Milieu	Vitesse de propagation (m·s <sup>-1</sup> )	Masse volumique (kg·m <sup>-3</sup> )
Air	340	1.29
Eau	1500	1000
Béton	4000	2400
Acier	5000	7800

*Tableau 1.1 : Vitesse de propagation et masse volumique pour différents milieux.*

## 1.2 Elasticité et propagation des ondes dans un milieu élastique infini

### 1.2.1 Notions d'élasticité

La loi de Hooke traduit le comportement élastique linéaire d'un matériau. Deux formulations établissent la relation de proportionnalité entre les contraintes  $\sigma_{ij}$  et les déformations  $\varepsilon_{kl}$  :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{Eq. 1.1}$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \text{avec } 1 \leq i, j, k, l \leq 3, \quad \text{Eq. 1.2}$$

où  $C_{ijkl}$  et  $S_{ijkl}$  représentent les tenseurs de rigidité et de souplesse, respectivement [TIM61]. Le comportement élastique linéaire d'un matériau est donc caractérisé par 81 coefficients élastiques distincts reliant les neufs composantes  $\sigma_{ij}$  aux neufs composantes  $\varepsilon_{kl}$ . Cependant, des symétries de nature différente (géométrique, énergétique) permettent de réduire considérablement ce nombre de coefficients. Pour décrire le comportement élastique d'un solide anisotrope, on dénombre 21 coefficients indépendants et seulement 2 pour un solide isotrope. Pour un solide orthotrope (3 plans de symétrie), le nombre de ces constantes est réduit à 9. Afin de simplifier l'utilisation de la loi de Hooke et en tenant compte de ces relations, une notation matricielle à deux indices est généralement adoptée. Les matrices de rigidité et de souplesse, dans le cas d'un matériau orthotrope, prennent alors la forme suivante :

$$(C_{ij}) = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad (S_{ij}) = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 1.3}$$

Le module d'Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  sont ordinairement introduits pour décrire le comportement d'un échantillon prismatique de matériau homogène isotrope soumis à une sollicitation de traction uniforme. Le module d'Young et le coefficient de Poisson sont définis comme suit :

$$E_i = \frac{\sigma_{ij}}{\varepsilon_{ij}} = E \quad \text{et} \quad \nu_{ij} = -\frac{\varepsilon_{ij}}{\delta_{ij}} = \nu \quad \text{Eq. 1.4}$$

En corrélant ces expressions avec la matrice de souplesse, on en déduit :

$$S_{11} = \frac{1}{E}, \quad S_{12} = \frac{\nu}{E} \quad \text{et} \quad S_{14} = \frac{2(1+\nu)}{E} = \frac{1}{G} \quad \text{Eq. 1.5}$$

La connaissance des termes d'élasticité d'un matériau présente plusieurs intérêts :

- (i) En mécanique, ils permettent le calcul des différents modules d'élasticité traduisant macroscopiquement la proportionnalité entre contraintes et déformations.
- (ii) En physique du solide, les constantes d'élasticité ( $C_{ij}$ ), liées aux potentiels interatomiques du matériau et à la morphologie de la microstructure pour un matériau hétérogène, peuvent rendre compte, par leur caractère intrinsèque, de certaines évolutions au sein du matériau (ex : transition de phase, ouverture, fermeture du réseau de microfissuration).

Dans un milieu élastique, la propagation des ondes acoustiques (qui sont des sollicitations mécaniques vibratoires) dépend des constantes d'élasticité et des caractéristiques géométriques du milieu (par exemple la direction de propagation dans un milieu anisotrope ou la dimension d'un milieu borné). Les équations de propagation, établies à partir de la mécanique des milieux continus, permettent de déterminer les différents modes de vibration susceptibles de se propager dans un milieu donné. Les

solutions s'écrivent classiquement sous la forme d'une vibration harmonique monochromatique<sup>[SZI82]</sup> :

$$\vec{U}(t, \vec{r}) = \vec{U}_0 \cdot \exp[j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] \quad \text{Eq. 1.6}$$

où  $\vec{U}(t, \vec{r})$  est le déplacement du point considéré au moment  $t$ ,  $\vec{U}_0$  l'amplitude et la direction de la vibration,  $\vec{r}$  définit la position du point considéré,  $\vec{k} = k \cdot \vec{n}$  est le vecteur d'onde,  $\vec{n}$  correspond au vecteur unitaire de la direction de propagation,  $\omega = 2\pi f$  la pulsation et  $f$  la fréquence. La prise en compte de l'atténuation de l'onde permet de définir le vecteur d'onde  $k$  sous une forme complexe :

$$k = \beta - j\alpha \quad \text{Eq. 1.7}$$

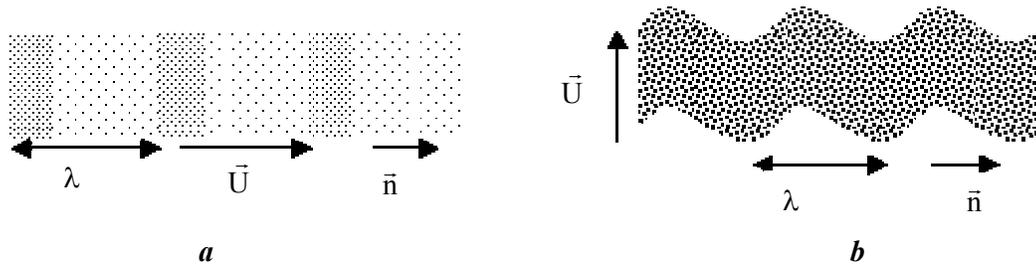
où  $\alpha$  représente l'atténuation et  $\beta = 2\pi/\lambda$  est le nombre d'onde ( $\lambda$  la longueur d'onde). L'expression devient alors :

$$\vec{U}(t, \vec{r}) = \vec{U}_0 \cdot \exp(-\alpha \vec{n} \cdot \vec{r}) \exp[j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] \quad \text{Eq. 1.8}$$

Le premier terme exponentiel décrit l'amplitude de l'onde au cours de sa propagation par l'intermédiaire du coefficient d'atténuation  $\alpha$ , qui dépend généralement de la fréquence  $f$ . Le second terme correspond à la caractérisation temporelle et spatiale de l'onde. La vitesse de l'onde va être définie en utilisant ce deuxième terme. Si le milieu est non dispersif, le nombre d'onde  $\beta$  ne dépend pas de la fréquence et la vitesse de propagation de l'onde  $V$  est donnée par la relation  $V = \omega/\beta$ , ou  $V = \lambda \cdot f$ . Par contre, si le milieu est dispersif,  $\beta$  dépend de la fréquence. Il faut alors introduire deux notions de vitesse : une vitesse de groupe,  $V_g = \frac{d\omega}{d\beta}$ , qui représente la propagation d'un paquet d'ondes et une vitesse de phase,  $V_\varphi = \frac{\omega}{\beta}$ , qui rend compte de la déformation de l'onde dans le paquet d'ondes lors de la propagation<sup>[BRA03], [ROY96]</sup>.

Une première famille de modes de propagation correspond aux conditions dites de "milieu infini" lorsque ses dimensions sont très supérieures à la longueur d'onde. Dans le cas des ondes mécaniques, la perturbation est produite par une oscillation de la matière. Si la matière se déplace parallèlement à la direction de propagation de l'onde (les vecteurs  $\vec{U}$  et  $\vec{n}$  sont colinéaires), il s'agit d'une onde longitudinale (onde de traction – compression), (Figure 1.1a). Les ondes longitudinales se propagent dans les solides, les liquides et les

gaz. Si la matière se déplace perpendiculairement à la direction de propagation (les vecteurs  $\vec{U}$  et  $\vec{n}$  sont perpendiculaires), il s'agit d' une onde transversale (Figure 1.1b). Les très faibles valeurs de la rigidité de cisaillement dans les liquides et dans les gaz font que ces ondes ne peuvent s'y propager. Dans le cas d'un milieu anisotrope, la résolution des équations de propagation conduit à trois solutions dont une correspond à un mode longitudinal, les deux autres à des modes transversaux ou quasi-transversaux. Dans le cas particulier d'un solide isotrope, ces solutions se réduisent à un mode longitudinal et un mode transversal de propagation <sup>[BRA03],[SZI82]</sup>.



**Figure 1.1 : a) mode longitudinal, b) mode transversal,  $\lambda$  : longueur d'onde,  $\vec{U}$  : vecteur déplacement,  $\vec{n}$  : direction du vecteur d'onde.**

En milieu infini et isotrope, les équations établissant le lien entre les vitesses des ondes longitudinales et transversales et les modules d'élasticité sont couramment utilisées :

$$V_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot \sqrt{\frac{(1-\nu)}{(1+\nu) \cdot (1-2\nu)}} \quad \text{et} \quad V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}}. \quad \text{Eq. 1.9}$$

où  $\rho$  est la masse volumique du milieu de propagation.

Il existe d'autres modes de propagation plus ou moins complexes tenant compte des conditions aux limites (milieux bornés) correspondantes dans les équations de propagation. On peut citer les ondes de Rayleigh ou encore les ondes de Lamb, pour une propagation respectivement à la surface d'un solide ou dans une plaque<sup>[ROY96]</sup>.

### 1.3 Techniques acoustiques

Les techniques acoustiques sont des méthodes pouvant se décliner en **techniques actives** et **techniques passives**. Le principe des méthodes actives est basé sur l'étude de la réponse du milieu à une excitation générée par le système de mesure. Dans ce cas, les paramètres d'excitation sont maîtrisés. Les techniques passives enregistrent le résultat d'une excitation issue directement du système étudié et les paramètres d'excitation sont

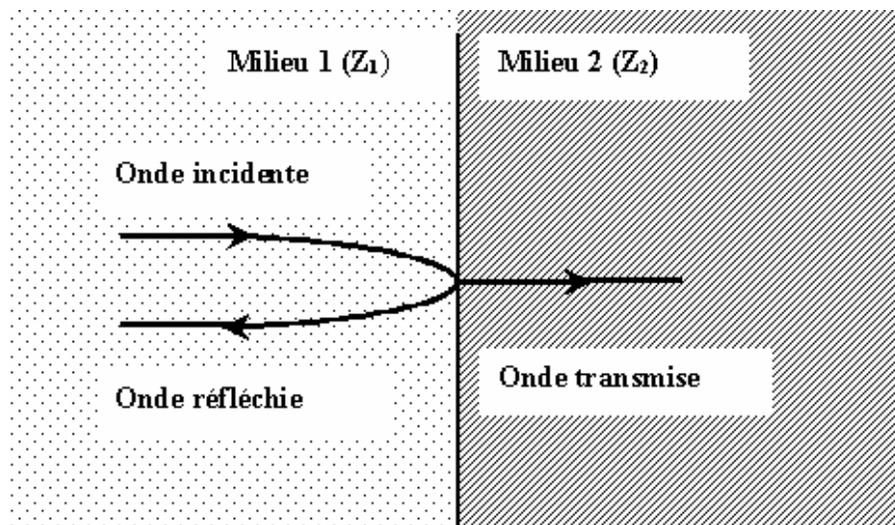
totallement dépendants des mécanismes source. Les paragraphes suivants vont permettre de détailler les différences entre ces deux techniques.

### **1.3.1 Technique d'échographie ultrasonore**

Cette méthode, basée sur l'analyse du signal acoustique après propagation dans un milieu, permet d'obtenir, à partir de la mesure des paramètres de propagation (vitesse, atténuation), soit la cartographie de pièces vierges ou endommagées afin de détecter et localiser d'éventuels défauts internes, soit des renseignements concernant une évolution du milieu de propagation (rhéologie, structure). L'endommagement modifie les propriétés élastiques moyennes du matériau affectant ainsi la propagation des ondes ultrasonores. En milieu infini, pour une onde longitudinale se propageant à la vitesse  $V$  et communiquant aux particules une vitesse instantanée  $v_i$  dans un milieu de masse volumique  $\rho$ , la pression acoustique  $P$  s'exprime par :

$$P = \rho \cdot V \cdot v_i \quad \text{Eq. 1.10}$$

Cette grandeur représente la pression à exercer en un point du milieu de propagation pour équilibrer les contraintes appliquées à ce milieu. La quantité  $Z = \rho V$  définit l'impédance acoustique spécifique du milieu et s'exprime en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans le cas particulier d'une incidence normale sur l'interface entre deux milieux différents, une partie de l'onde est réfléchiée et une autre est transmise (Figure 1.2).

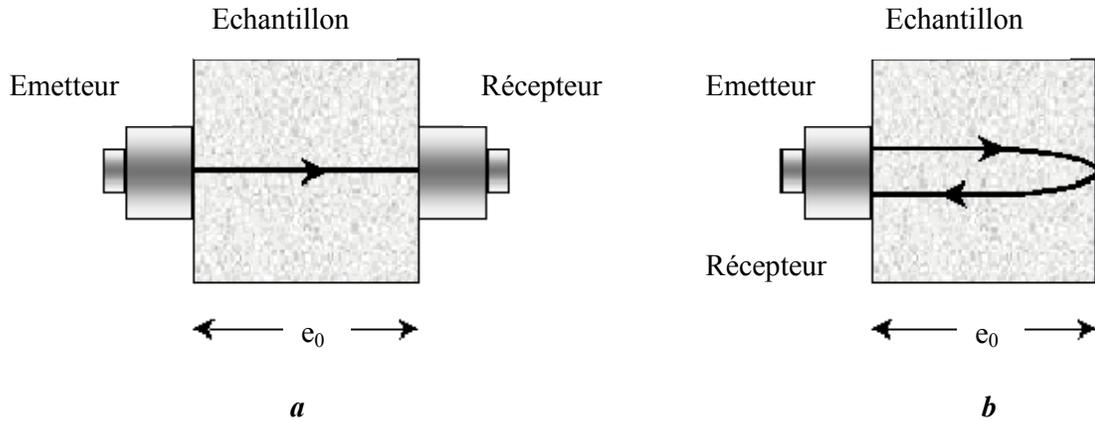


*Figure 1.2 : Réflexion – transmission d'une onde acoustique en incidence normale à l'interface de deux milieux.*

En utilisant la notion de pression acoustique, on définit les coefficients de réflexion et de transmission de l'onde :

$$R_{12} = \frac{P_r}{P_i} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad \text{et} \quad T_{12} = \frac{P_t}{P_i} = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1} = 1 + R_{12} \quad \text{Eq. 1.11}$$

Pour mesurer la vitesse de propagation de l'onde dans un milieu, deux configurations sont envisageables : la transmission et la réflexion.



**Figure 1.3 : Techniques de mesure de la vitesse ultrasonore au contact :  
a) transmission, b) réflexion.**

Pour la transmission (Figure 1.3a), l'onde élastique émise par un transducteur traverse l'échantillon, pour être ensuite captée par un autre transducteur. La vitesse de propagation  $V$  est calculée à partir de l'épaisseur de l'échantillon  $e_0$  et du temps de propagation  $\tau$  de l'onde :

$$V_{transmission} = \frac{e_0}{\tau} \quad \text{Eq. 1.12}$$

Pour la réflexion (Figure 1.3b), le transducteur émet une onde élastique dans l'échantillon à caractériser. L'onde propagée par l'émetteur est réfléchiée et les signaux issus de la réflexion sont enregistrés par le même transducteur. En utilisant cette configuration, il est possible également d'évaluer le coefficient de réflexion de l'onde sur l'interface et la vitesse de propagation est alors égale à :

$$V_{reflexion} = \frac{2e_0}{\tau} \quad \text{Eq. 1.13}$$

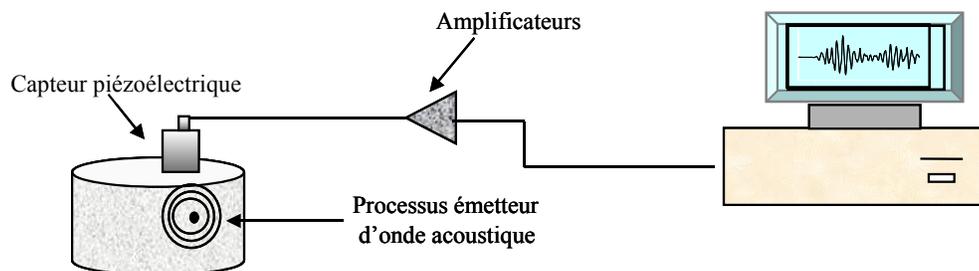
### 1.3.2 Technique d'émission acoustique (EA)

La technique d'émission acoustique est une méthode acoustique passive. Ces dernières années, un certain nombre d'études se sont concentrées sur le développement de cette technique dans le but de pouvoir suivre en temps réel les processus impliqués dans l'évolution d'un système.

L'émission acoustique est un phénomène d'émission spontanée d'ondes ultrasonores par un matériau ou un système sous l'effet d'une sollicitation ou d'une transformation interne. Il existe deux types d'émission acoustique :

- **l'émission pseudo-continue** qui est constituée d'un grand nombre de signaux aléatoires de très petite amplitude qui se superposent les uns les autres et qui s'ajoutent au bruit de fond ;
- **l'émission discrète** qui est constituée de signaux transitoires, aléatoires, bien séparés les uns des autres.

Parmi les sources d'émission acoustique, il faut mentionner des mécanismes associés à la déformation plastique, à la fissuration et à la rupture, aux transformations de phase, aux mouvements des fluides, à la rupture de fibres et à la fissuration de la matrice (dans le cas de composites) ou encore à des phénomènes physico-chimiques. L'émissivité de ces sources dépend généralement des propriétés du matériau et des conditions de sollicitation. La figure 1.4 montre un montage typique d'acquisition d'émission acoustique.



*Figure 1.4 : Montage typique d'acquisition d'émission acoustique.*

### 1.3.3 Paramètres des signaux d'émission acoustique

Les signaux successifs enregistrés lors des différentes expériences sont appelés **salves** (Figure 1.5). Pour être enregistrée, une salve doit dépasser un seuil de déclenchement défini par l'opérateur permettant de s'affranchir le plus possible du bruit du fond tout en conservant le maximum d'information provenant du système étudié.

Une salve est constituée d'un ou plusieurs **coups** qui sont appelés aussi "alternances". **Le nombre de coups** correspond au nombre de fois où l'amplitude a dépassé le seuil choisi par l'opérateur. Le coup de plus forte amplitude d'une salve définit **l'amplitude** de celle-ci. **La durée** d'une salve correspond au temps écoulé entre le premier et le dernier coup. Le **temps de montée**, ou le **Rise Time**, est associé au temps compris entre le déclenchement de la salve et le coup de plus forte amplitude. Parmi les autres caractéristiques enregistrées il faut signaler **la fréquence** et **l'énergie** du signal qui sont reliées à la fonction de transfert du système et à l'énergie des phénomènes actifs. Le "**count to peak**" est en fait le nombre de coups compris entre le déclenchement et le coup de plus forte amplitude.

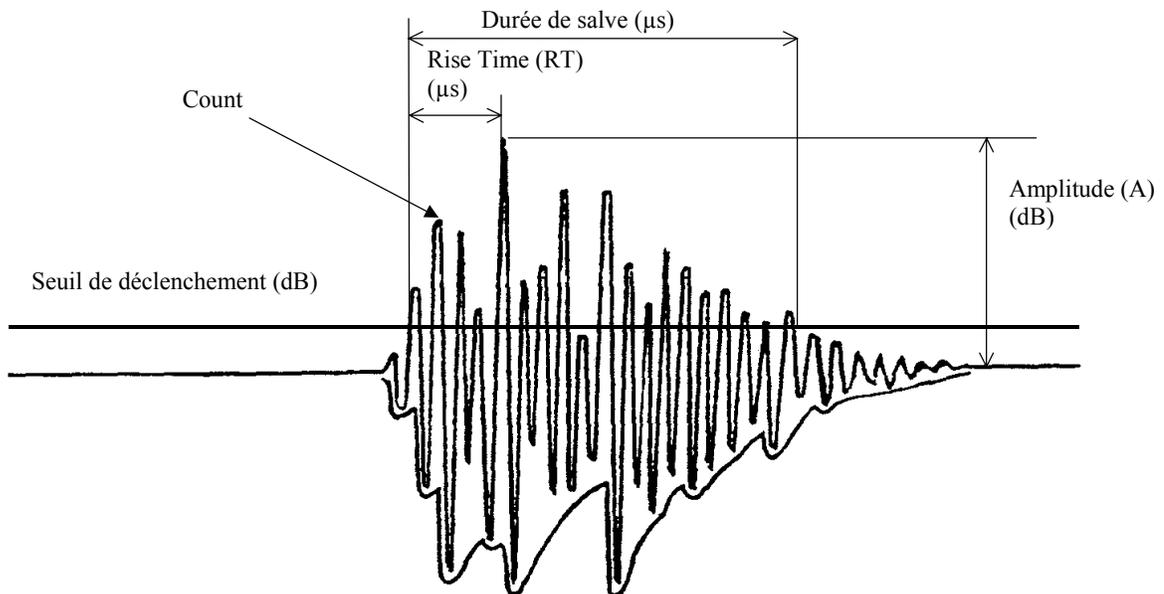


Figure 1.5 : Représentation d'une salve d'émission acoustique.

Certains de ces paramètres mesurés à partir d'un signal acoustique peuvent être liés de façon qualitative à des paramètres relatifs aux phénomènes sources. Par exemple, un

phénomène de choc entre deux particules peut être caractérisé par l'énergie du signal, alors que les signaux dus au frottement des cristaux peuvent être étudiés surtout en fonction de la durée des salves.

Il est très important de préciser le rôle des différentes fonctions de transfert (la propagation dans un milieu plus ou moins amortissant, la position de la source par rapport au capteur ainsi que les fonctions de transfert du capteur et du système de transfert électronique) qui influent fortement les valeurs des différents paramètres enregistrés.

### **1.3.4 Traitement possible du signal**

Les limitations de la technique d'émission acoustique sont essentiellement liées à l'analyse des données. Les difficultés sont dues à l'exploitation de la grande quantité de données recueillies et à l'extraction difficile des «vrais» signaux du bruit. En conséquence, cette technique a été employée jusqu'à présent de manière qualitative.

L'analyse des données prend en compte les paramètres du signal comme le nombre de salves, l'amplitude, l'énergie et la durée d'une salve. Ce type d'analyse a été principalement appliqué aux matériaux composites afin d'évaluer la sévérité des endommagements [BON83], [FAV89], [SUR97].

L'analyse fréquentielle des données utilise la transformée de Fourier rapide (FFT) qui permet le passage de l'espace temporel ( $t$ ) à l'espace fréquentiel ( $\nu$ ) grâce à la relation :

$$TFf(t) = F(\nu) = \int e^{-2\pi i \nu t} f(t) dt \quad \text{Eq. 1.14}$$

Cette approche, fondée sur l'hypothèse d'une différence fréquentielle des signaux est utilisée pour discriminer ces derniers [ZIM88]. Une approche plus quantitative de la technique d'émission acoustique a été développée par certains auteurs [KLI81], [WAD81]. Pour cela, ils ont déterminé la relation entre l'événement résultant d'une source et le signal détecté par les capteurs. Cette approche exige cependant des calculs mathématiques très complexes, même pour les structures les plus simples.

## **1.4 Applications de la technique d'émission acoustique (EA)**

Les premières expériences d'émission acoustique rencontrées dans la littérature datent de 1932, puis en 1950 en Allemagne à la suite des études entreprises sur des métaux par Kaiser et finalement en 1954 aux Etats-Unis dans des travaux réalisés par B. Schofield [DRO96], [OHT99]

Par rapport à d'autres techniques, l'émission acoustique a l'avantage de ne pas exiger obligatoirement un contact direct avec le processus étudié et offre la possibilité de suivre les systèmes en temps réel.

Parmi les systèmes susceptibles d'être étudiés par cette technique, on peut distinguer deux grandes catégories :

- les systèmes qui évoluent sous sollicitations mécaniques ou thermiques comme par exemple les structures industrielles,
- les systèmes évolutifs du point de vue physico-chimique en l'absence de sollicitations mécaniques : changements de phase, réactions chimiques et dispersions de gaz et liquides.

Dans les paragraphes suivants, une revue bibliographique qui résume les principales applications de la technique d'émission acoustique est présentée.

### **1.4.1 Systèmes sous sollicitations mécaniques**

Une structure sous sollicitation mécanique peut devenir inutilisable du fait de nombreuses raisons. Les endommagements apparaissant dans ces structures sont très souvent liés à l'existence d'un défaut interne présent initialement et surtout à son évolution. Etant le lien le plus faible, ce défaut peut agir comme un point d'amorçage pour la création des fissures, menant le système à sa rupture définitive. Il est donc important de détecter la présence de tels défauts, mais surtout de caractériser leur évolution afin de prolonger la durée de vie de ces structures.

#### ***1.4.1.1 Emission acoustique et matériaux composites***

L'application d'une charge mécanique à un matériau anisotrope comme un composite conduit à la création d'un endommagement qui va se développer en privilégiant certaines directions, en fonction des sollicitations imposées. Ce phénomène se traduit à

l'échelle microscopique par l'initiation de discontinuités surfaciques (fissures) ou volumiques (microcavités), cela à partir de défauts présents dans le matériau. La coalescence et la propagation de ces défauts aboutissent généralement à la ruine définitive de la structure. Les différents mécanismes d'endommagement rencontrés dans ces matériaux sont principalement la fissuration de la matrice, le décollement à l'interface fibre/matrice (déchaussement), le délaminage interlaminaire (pour les matériaux stratifiés) et la rupture de fibres.

L'amorçage et la propagation de ces instabilités locales conduisent à la relaxation de l'énergie emmagasinée au cours de la sollicitation et engendrent des ondes élastiques qui se propagent dans le matériau. En conséquence, la technique d'émission acoustique apparaît comme incontournable pour suivre en temps réel l'évolution de ces mécanismes. Cependant, elle ne peut pas être considérée comme unique dans une approche classique de caractérisation et nécessite dans la plupart des cas d'être associée à d'autres techniques complémentaires, comme la microscopie électronique, les techniques de radiographie ou les méthodes optiques <sup>[RAB97] [WEV97]</sup>.

Ces trente dernières années, beaucoup d'études ont été entreprises afin de développer la technique d'émission acoustique en termes de fiabilité et ainsi pouvoir multiplier ses possibilités d'utilisation et de caractérisation d'endommagement <sup>[COX88], [FIZ74], [LLO74], [MEH71], [PET92], [SUR97], [SWI78], [WAT82]</sup>.

Olexander et al <sup>[OLE01]</sup> ont étudié l'amorçage et la propagation d'une fissure, en proposant un modèle mathématique afin de localiser la source de l'émission acoustique. Pour cela, ils ont étudié la relation entre les caractéristiques géométriques d'une fissure et les paramètres des signaux enregistrés.

Johnson et Gudmundson <sup>[JOH00]</sup> ont permis d'identifier différents types d'endommagements évoluant dans un composé stratifié de verre/époxy grâce à la technique d'émission acoustique. Différentes stratifications ont été adoptées afin de privilégier la formation de certains types de défauts pendant les essais de traction. Les auteurs ont observé que pour certains types d'endommagements, des signaux d'émission acoustique avec différents paramètres (amplitude, durée et contenu en fréquence) peuvent être identifiés. La majorité des signaux peut être regroupée en plusieurs classes principales. Une attention particulière a été portée à l'extraction des informations des signaux lors de

l'amorçage et de la propagation des fissures dans le composite. Les expériences décrites dans cet article montrent qu'il est également possible d'envisager l'application de la technique d'émission acoustique en termes quantitatifs.

Åberg et Gudmundson <sup>[ABE00]</sup> ont étudié, par une analyse fréquentielle, le même type d'endommagement que les auteurs précédents et sous les mêmes configurations d'essais. Ils ont observé que les signaux acoustiques associés aux fissures correspondent à des signaux basses fréquences alors que ceux associés à la rupture de fibres présentent des fréquences plus élevées.

Une autre étude relative à l'endommagement des matériaux stratifiés a concerné une bande supraconductrice composée de couches de Nb<sub>3</sub>Sn soumise à une sollicitation de traction. Grâce à la technique d'émission acoustique, le décollement inter-couches a pu être caractérisé et les signaux relatifs à ce dommage identifiés <sup>[LEE04]</sup>.

#### **1.4.1.2 Emission acoustique et matériaux métalliques**

A l'échelle microscopique, l'un des mécanismes potentiellement émissifs en termes d'émission acoustique est le mouvement des dislocations <sup>[FLE75], [FLE77]</sup>. Les signaux enregistrés peuvent donner une image de la relaxation de l'énergie impliquée pendant le mouvement des dislocations. Weiss et al <sup>[WEI01]</sup> ont présenté une analyse statistique des signaux induits par les mouvements des dislocations pendant le fluage des cristaux simples de glace. Les expériences effectuées en compression et en torsion indiquent que la déformation dans ce type de matériau est un processus complexe et non homogène. Cette déformation est caractérisée par des mouvements soudains et rapides des dislocations. Les auteurs suggèrent que l'amplitude de ces mouvements peut être associée à l'énergie et à l'amplitude des signaux enregistrés. D'autres études ont montré qu'il est possible de distinguer la déformation produite soit à partir d'une dislocation coin, soit à partir d'une dislocation vis, ceci grâce à l'émission acoustique <sup>[CHM98]</sup>.

Une application très pratique de la technique d'émission acoustique a été présentée en 1999 par Bashir et al <sup>[BAS99]</sup>. Les auteurs ont développé un modèle théorique simple pour décrire l'énergie acoustique associée à la propagation d'une microfissure se développant dans un système mécanique complexe (roulement d'acier dans la boîte de vitesse d'un hélicoptère).

D'autres auteurs ont établi une relation entre le taux de comptage d'émission acoustique ( $d(\text{salves})/dt$ ) et le taux de propagation de la fissure ( $dx_0/dx$ ). Cette relation est très intéressante dans le cadre de la prévision de la durée de vie d'une structure, ceci grâce à sa surveillance continue par émission acoustique <sup>[ROB03a]</sup>, <sup>[ROB03b]</sup>.

Enfin, Lin et al <sup>[LIN97]</sup> ont étudié les signaux acoustiques émis par des alliages à base de titane et d'aluminium chargés mécaniquement. Certaines différences observées dans la microstructure ont été expliquées par des différences dans les réponses acoustiques, et ceci surtout dans l'énergie et l'amplitude du signal.

### ***1.4.1.3 Bétons et ciments***

La ruine des structures en béton est au cœur des préoccupations de la communauté scientifique du fait de l'augmentation de l'activité sismique terrestre, notamment en Asie. Il est important de prévoir les endommagements mais surtout d'évaluer leur évolution au sein des structures en béton. Dans ce contexte, l'émission acoustique a été largement appliquée en tant que méthode non destructive permettant d'étudier l'endommagement.

Suzuki et Ohtsu <sup>[SUZ04]</sup> ont étudié le comportement à la rupture en compression pour des échantillons en béton préalablement endommagés. La quantité de signaux acoustiques enregistrés dépend fortement du niveau d'endommagement présent dans l'échantillon. En utilisant le modèle de Loland, qui stipule que les endommagements produits à l'intérieur du matériau peuvent être décrits par une modification du module d'Young, ils ont établi une relation entre le taux d'émission acoustique et la diminution du module d'Young. Ceci leur a permis d'estimer avec succès les endommagements présents dans une structure réelle en béton. Une autre étude par émission acoustique sur les propriétés mécaniques du béton a été réalisée par Wu et al <sup>[WU01]</sup>. Ce travail a montré une forte corrélation entre le nombre total de signaux enregistrés et les contraintes appliquées aux échantillons.

Un autre intérêt de la technique d'émission acoustique appliquée par exemple aux structures en béton est la localisation de leurs endommagements internes <sup>[OHT01]</sup>, <sup>[WAT03]</sup>. Dans ce contexte, Grosse et al <sup>[GRO97]</sup> ont réussi dernièrement à réaliser une approche permettant une localisation tridimensionnelle des zones endommagées. De plus, grâce à une analyse fréquentielle, les différents mécanismes impliqués dans la ruine de la structure ont pu être acoustiquement identifiés. Cette étude montre l'avantage qu'offre la technique d'émission acoustique dans la surveillance de ces structures en temps réel.

Stefan Jan Kowalski et son équipe <sup>[KOW02a]</sup>, se sont intéressés aux études par émission acoustique des phénomènes de rupture en matériaux poreux capillaires induits par le séchage. Après une courte présentation d'un modèle élaboré par l'auteur sur la mécanique du séchage qui permet le calcul des efforts induits par séchage, il présente quelques résultats obtenus à partir des mesures d'émission acoustiques pendant le processus de séchage d'un échantillon cylindrique en céramique. Apparemment, l'émission acoustique serait une méthode appropriée pour l'identification expérimentale de l'intensité de rupture lors du séchage d'un matériau céramique. Cependant, l'auteur ne précise pas exactement le type de céramique utilisée et il ne tient pas compte des autres phénomènes physico-chimiques qui apparaissent lors du séchage d'un matériau céramique (évaporation, formation d'hydrates, phénomènes de croissance des cristaux est phénomènes capillaires)

Le même auteur et son équipe <sup>[KOW02b]</sup> présente dans un autre article une analyse théorique des efforts produits pendant le séchage d'un échantillon cylindrique du kaolin, basée sur un modèle élastique et un viscoélastique. Les résultats théoriques ont été comparés à l'évolution en temps des signaux enregistrés obtenus avec l'aide de la technique d'émission acoustique. Enfin, ils ont trouvé une meilleure corrélation entre expérimental et théorique pour le modèle viscoélastique que celui élastique.

D'autres applications de cette technique ont été rencontrées dans le milieu médical afin de déterminer le niveau d'endommagement interne dans des tiges en ciment utilisées en orthopédie (éléments de prothèses osseuses) <sup>[ROQ04]</sup>.

## **1.4.2      Systèmes évolutifs du point de vue physico-chimique en l'absence de sollicitations mécaniques**

### **1.4.2.1      *Changements de phases***

Les fissures qui apparaissent à l'intérieur des matériaux peuvent avoir des origines très variées. Les contraintes mécaniques intrinsèques ou extrinsèques au matériau sont le plus souvent la cause principale de la formation et de la propagation de ces fissures. Ensuite, elles peuvent être associées tout simplement au vieillissement ou aux chocs thermiques supportés par le système. Les changements de phases induites par des traitements thermiques ou par des réactions chimiques peuvent avoir également comme résultat l'apparition d'un certain nombre de fissures à l'échelle macroscopique ou microscopique.

Moorthy et al. <sup>[MOO96]</sup> ont étudié l'influence de l'évolution microstructurale sur un échantillon d'acier inoxydable en fatigue thermique. Cette étude a conclu en fait que l'activité acoustique est associée à la propagation des fissures et la diminution considérable de l'activité acoustique a été corrélée à la présence des précipités de carbure dans l'échantillon recuit.

Certains auteurs ont évalué les endommagements produits par des chocs thermiques à l'intérieur des deux céramiques différentes: une céramique très poreuse à base d'alumine et une autre beaucoup plus dense à base de zirconium. Due à la complexité de cette méthode, l'émission acoustique a pu être utilisée dans cette étude uniquement en tant que technique qualitative <sup>[KON90]</sup> et <sup>[KON93]</sup>, afin de détecter les résistances aux chocs thermiques d'une céramique trempée dans l'huile. Les auteurs ont essayé d'associer chaque fissure apparue dans le matériau lors d'un choc thermique à un signal acoustique. Cependant, aucune corrélation notable n'a pu être établie entre le nombre de fissures formées et l'activité acoustique enregistrée.

Shimada et al <sup>[SHI95]</sup> ont étudié en 1995 les transitions de phase de type  $\text{CsCl} \leftrightarrow \text{NaCl}$  dans un milieu de  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{NH}_4\text{Br}$  en couplant l'émission acoustique à une analyse thermique différentielle. Par émission acoustique, ils ont réussi à mettre en évidence les transitions de phase existantes et également des fissures créées par les contraintes internes apparues à la suite de la dilatation volumique. Un an plus tard, les mêmes auteurs <sup>[SHI96]</sup> ont mis en évidence le fait que l'activité acoustique enregistrée augmente de manière régulière avec la quantité de dopant utilisé.

#### ***1.4.2.2 Réactions chimiques***

Les réactions chimiques sont potentiellement génératrices d'émissions acoustiques <sup>[SOU92]</sup>. Les émissions acoustiques créées par des réactions chimiques sont généralement des ondes de choc générées par des événements microscopiques lors d'un processus chimique. Dans la plupart des cas, ces réactions se produisent dans un milieu liquide et il est important de considérer à ce titre la valeur élevée que peut prendre le coefficient d'atténuation des ondes se propageant dans ce milieu <sup>[BOY01]</sup>. Depuis plus de vingt ans, l'émission acoustique a été appliquée dans ce contexte particulier dans le but d'obtenir des informations sur les mécanismes et la chronologie des réactions chimiques spécifiques. Ainsi, Van Ooijen et al <sup>[OOI78]</sup> ont observé l'apparition d'une forte activité acoustique associée à la formation d'un précipité lorsque  $\text{ZnCl}_2$  a été ajouté à la pyrazine

(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) en milieu aqueux. Les auteurs ont conclu que l'activité acoustique enregistrée semble être proportionnelle aux concentrations des réactifs utilisés.

D'autres auteurs ont contribué également à la généralisation de la technique d'émission acoustique en tant que méthode de caractérisation chimique. On peut citer par exemple Betteridge et al <sup>[BET81]</sup>, qui ont étudié une quarantaine de réactions en milieu aqueux grâce à l'émission acoustique. La méthode fréquentielle, pour le traitement des données, a été mise en œuvre ici. Cette équipe est une des premières à proposer une classification des réactions chimiques en fonction de leur activité acoustique.

Dernièrement, Crowther et al <sup>[CRO91]</sup> ont appliqué la méthode d'émission acoustique pour caractériser l'éclatement des bulles d'hydrogène et d'oxygène au voisinage des électrodes dans une cellule d'électrolyse. De fortes corrélations ont été obtenues entre ce phénomène et l'activité acoustique enregistrée.

#### ***1.4.2.3 Dispersion des particules de gaz dans un liquide***

Dans un contexte similaire, une autre équipe <sup>[LEI91], [LEI94]</sup> a couplé la technique d'émission acoustique avec d'autres techniques visuelles (photographies, enregistrements vidéo) pour étudier la dissipation de particules de gaz dans un liquide.

Les émissions acoustiques enregistrées sont générées par les vibrations provoquées par la formation des bulles et/ou leur déplacement. Toutefois, l'utilisation de la technique est sujet ici à discussion. En effet, il semble que la forte atténuation des ondes dans le milieu de propagation due à un nombre des bulles très élevé, engendre des résultats peu fiables.

#### ***1.4.2.4 Collisions entre particules***

L'application de la technique d'émission acoustique pour surveiller en continu un processus de broyage a été pour la première fois mise en œuvre il y a plus de vingt ans <sup>[LEA77], [LEA78]</sup>. Le broyage du matériau fragile et hétérogène produit en effet une activité acoustique intense. Les auteurs ont proposé une relation existant entre la fréquence des signaux enregistrés et celle de la vibration des particules obtenues, cette vibration dépendant de la taille et de la forme des particules.

#### **1.4.2.5      *Écoulement de particules***

Lorsqu'un écoulement polyphasique se produit dans une canalisation, les fluctuations hydrodynamiques de pression peuvent générer une activité acoustique. Ces fluctuations et les signaux acoustiques associés ont été également observés lorsque l'écoulement fluide étudié concerne des particules solides.

L'activité acoustique provoquée par l'écoulement d'un mélange de poudre de silice avec de l'eau (de type solide-liquide) dans une canalisation de petit diamètre, a été étudiée par Houe et al (1999) <sup>[HOU99]</sup>. Les auteurs ont constaté une corrélation fréquentielle entre les signaux enregistrés et la pulsation provoquée par le pompage. De plus, il semble que la fréquence de ces signaux soit en relation avec les caractéristiques de l'écoulement alors que leurs amplitudes sont corrélées aux propriétés du mélange étudié (comme par exemple les tailles de particules).

### **1.5 Conclusion**

Ce chapitre nous a permis de détailler la technique d'émission acoustique ainsi que ses nombreuses applications scientifiques et industrielles.

Cette méthode de caractérisation non-destructive a permis d'identifier et de suivre l'évolution de nombreux systèmes, qu'ils soient sollicités mécaniquement ou non. La majorité des travaux répertoriés dans cette revue bibliographique a montré que la technique d'émission acoustique est principalement utilisée pour la caractérisation de l'endommagement de différentes structures (acier et matériaux composites).

Cette méthode a été également appliquée au suivi de l'évolution des autres systèmes, par exemple physico-chimiques, avec un relatif succès, le nombre de ces applications restant toutefois marginal par rapport aux applications mécaniques. Le peu de fiabilité concernant les résultats de certaines de ces études est relié à la difficulté d'exploitation des données acquises. En effet, contrairement à d'autres techniques ultrasonores (échographie), la source des signaux n'est pas maîtrisée, ce qui implique une difficulté d'interprétation supplémentaire.

Dans le contexte de cette thèse, l'objectif principal est de caractériser l'évolution des matériaux céramiques à différentes étapes de leur élaboration (prise et hydratation pour les liants hydrauliques et séchage pour les céramiques poreuses).

Pour finir, la technique d'émission acoustique nous est apparue comme un bon compromis pour caractériser les différents phénomènes impliqués dans l'évolution des matériaux céramiques. En effet, cette méthode offre des nombreux avantages et notamment celui de pouvoir suivre in-situ et en temps réel l'évolution de ces systèmes, en les perturbant le moins possible.

Nous allons donc présenter dans les chapitres suivants l'application de la technique d'émission acoustique à l'étude de l'évolution de différents matériaux céramiques.

## Bibliographie

[**ABE00**] ÅBERG, M., GUDMUNDSON, P., Micromechanical modeling of transient waves from matrix cracking and fiber fracture in laminated beams. *International Journal of Solids and Structures*, 2000, Volume 37, Issue 30, p. 4083-4102.

[**BAS99**] BASHIR, I., BANNISTER, R., PROBERT, D., Release of acoustic energy during the fatiguing of a rolling-element bearing. *Applied Energy*, 1999, Volume 62, Issue 3, p. 97-111.

[**BET81**] BETTERIDGE, D., JOSHLIN, M. T., LILLEY, T., Acoustic emissions from chemical reactions. *Analytical Chemistry*, 1981, Volume 53, p. 1064–1073.

[**BON83**] BONNIAU, P., BUNSELL, A. R., Failure mechanism discrimination in carbon fibre reinforced epoxy composites. *Composites*, 1983, Volume 14, Issue 4, p. 345–351.

[**BOY01**] BOYD, J., W., R., VARLEY, J., The uses of passive measurement of acoustic emissions from chemical engineering processes. *Chemical Engineering Science*, 2001, Volume 56, p. 1749-1767.

[**BRA03**] BRAC, J., *Propagation d'ondes acoustiques et élastiques*. Paris : Hermès science publ. : Lavoisier, 2003, p. 272.

[**CHM98**] CHMELÍK, F., PINK, E. J., KRÓL, J., BALÍK, J., Mechanisms of serrated flow in aluminium alloys with precipitates investigated by acoustic emission. *Acta Materialia*, 1998, Volume 46, Issue 12, p. 4435-4442.

[**COX88**] COX, L. C., The four-point bend test as a tool for coating characterization\*1. *Surface and Coatings Technology*, 1988, Volume 36, Issues 3-4, p. 807-815.

[**CRO91**] CROWTHER, T. G., WADE, A. P., WENTZELL, P. D., GOPAL, R., Characterization of acoustic emission from an electrolysis cell. *Analytica Chimica Acta*, 1991, Volume 254, p. 223–234.

[DRO96] DROUILLARD, T. F., A history of acoustic emission. *Journal of Acoustic Emission*, 1996, Volume 14, p. 1–34.

[FAV89] FAVRE, J. P., LAIZET, J.C., Amplitude and counts per event analysis of the acoustic emission generated by the transverse cracking of cross-ply CFRP. *Composite Science Technology*, 1989, Volume 36, p. 27–43.

[FIZ74] FITZ-RANDOLPH, J., PHILLIPS, S., BEAUMONT, P., TETELMAN, W. R., Acoustic emission studies of a boron-epoxy composite. *Journal of Composite Materials*, 1974, Volume 5, p. 542–548.

[FLE75] FLEISCHMANN, P., ROUBY, D., LAKESTANI, F., BABOUX, J. C., A spectrum analysis of acoustic emission. *Non-Destructive Testing*, 1975, Volume 8, Issue 5, p. 241-244.

[FLE77] FLEISCHMANN, P., LAKESTANI, F., BABOUX, J. C., ROUBY, D., Analyse spectrale et énergétique d'une source ultrasonore en mouvement application à l'Emission acoustique de l'aluminium soumis à déformation plastique. *Materials Science and Engineering*, 1977, Volume 29, Issue 3, p. 205-212.

[GRO97] GROSSE, C., REINHARDT, H., DAHM, T., Localization and classification of fracture types in concrete with quantitative acoustic emission measurement techniques. *NDT & E International*, 1997, Volume 30, Issue 4, p. 223-230.

[HOU99] HOU, R., HUNT, A. , WILLIAMS, R.A., Acoustic monitoring of pipeline flows: Particulate slurries. *Powder Technology*, 1999, Volume 106, p. 30–36.

[JOH00] JOHNSON, M., GUDMUNDSON, P., Broad-band transient recording and characterization of acoustic emission events in composite laminates. *Composites Science and Technology*, 2000, Volume 60, Issue 15, p. 2803-2818.

[KLI81] KLINE, R. A., GREEN, R. E., PALMER, C. H., Acoustic emission waveforms from cracking steel: experiment and theory. *Journal of Applied Physics* 1981, Volume 52, p. 141–146.

[KON90] KONSZTIWICZ, K. J., Crack growth and acoustic emission in ceramic during thermal shock. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, Volume 73, p. 502-508.

[KON93] KONSZTIWICZ, K. J., *Acoustic emission amplitude analysis in crack growth studies during thermal shock of ceramics. Thermal shock and thermal fatigue behaviour of advanced ceramics*. edité par Academic Publishers, aux Pays-Bas , 1993, p 429-441.

[KOW02a] Kowalski, S. J., Modelling of fracture phenomena in dried materials. *Chemical Engineering Journal*, 2002, Volume 86, p. 145-151.

[KOW02b] Kowalski, S. J., Rajewska, K., Drying-induced stresses in elastic and viscoelastic saturated materials. *Chemical Engineering Journal*, 2002, Volume 57, p. 3883-3892.

[LEA77] LEACH, M. F., RUBIN, G. A., WILLIAMS, J. C., Particle size determination from acoustic emissions. *Powder Technology*, 1977, Volume 16, p. 153–158.

[LEA78] LEACH, M. F., RUBIN, G. A., WILLIAMS, J. C., Particle size distribution characterization from acoustic emissions. *Powder Technology*, 1978, Volume 19, p. 157–167.

[LEE04] LEE, M. R., LEE, J. H., KWON, Y. K., A study of the microscopic deformation behaviour of Nb<sub>3</sub>Sn composite superconducting tape using the acoustic emission technique. *Composites Science and Technology*, 2004, Volume 64, 1513-1521.

[LEI91] LEIGHTON, T., FAGAN, K., FIELD, J. E., Acoustic and photographic studies of injected bubbles. *European Journal of Physics*, 1991, Volume 12, p 77-85.

[LEI94] LEIGHTON, T., *The acoustic bubble*. New York, Academic Press, 1994, p. 428.

[LIN97] LIN, C. K., LEIGH, S. H., BERNDT, C., Acoustic emission responses of plasma-sprayed alumina-3% titania deposits. *Thin Solid Films*, 1997, Volume 310, p. 108-114.

[LLO74] LLOYD, D. J., TANGRI, K., *Acoustic emission from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo fibre composites*. *Journal of Materials Science*, 1974, Volume 9, p. 482–486.

[MEH71] MEHAN, R. L., MULLIN, J. V., Analysis of composite failure mechanisms using acoustic emission. *Journal of Composite Materials*, 1971, Volume 5, p. 266–269.

[MOO96] MOORTHY, V., JAYAKUMAR, T., RAJ, B., Influence of microstructure on acoustic emission behaviour during stage 2 fatigue crack growth in solution annealed, thermally aged and weld specimens of AISI type 316 stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 1996, Volume 212, Issue 2, p. 273-280.

[OHT99] OHTSU, M., KAMINAGA, Y., MUZO, C., MUNWAM, C.. Experimental and numerical crack analysis of mixed-mode failure in concrete by acoustic emission and boundary element method. *Construction and Building Materials*, 1999, Volume 13, Issues 1-2, p. 57-64.

[OHT01] OHTSU, M., WATANABE, H., Quantitative damage estimation of concrete by acoustic emission. *Construction and Building Materials*, 2001, Volume 15, p. 217-224.

[OLE01] OLEXANDER, Y., MYKOLA, O., SERHIYENKO, M., VALENTYN, R., SKALSKY, R., Analysis of acoustic emission caused by internal cracks. *Engineering Fracture Mechanics*, 2001, Volume 68, Issue 11, p. 1317-1333.

[OOI78] VAN OOIJEN, J. A., VAN TOOREN, C. E., REEDIJK. J., Acoustic emission during the preparation of dichloro(pyrazine)zinc(II). *Journal of the American Chemical Society*, 1978, Volume 100, Issue 7, p. 5569–5570.

[PET92] PETITPAS, E., VALENTIN, D., Edge effect on unidirectional composite observed during acoustic emission monitoring of damage. *Journal of Materials Science Letters*, 1992, Volume 11, p. 63–66.

[RAB97] RABIEI, A., KIM, B. N., ENOKI, M., KISHI, T., A new method based on simultaneous acoustic emission and in-situ SEM observation to evaluate the fracture behavior of metal matrix composites. *Scripta Materialia*, 1997, Volume 37, Issue 6, p. 801-808.

[ROB03a] ROBERTS, T. M., TALEBZADEH, M., Acoustic emission monitoring of fatigue crack propagation. *Journal of Constructional Steel Research*, 2003, Volume 59, Issue 6, p. 695-712.

[ROB03b] ROBERTS, T. M., TALEBZADEH, M., Fatigue life prediction based on crack propagation and acoustic emission count rates. *Journal of Constructional Steel Research*, 2003, Volume 59, Issue 6, p. 679-694.

[ROQ04] ROQUES, A., BROWNE, M., THOMPSON, J., ROWLAND, C., TAYLOR, A., Investigation of fatigue crack growth in acrylic bone cement using the acoustic emission technique. *Biomaterials*, 2004, Volume 25, Issue 5, p. 769-778.

[ROY96] ROYER, D., DIEULESAINT, E., *Onde élastiques dans les solides. Tome 1, Propagation libre et guidée Paris*, 1996, p. 321.

[SHI95] SHIMADA, S., KATSUDA, Y., INAGAKI, M., A study on phase transition of  $\text{CsCl} \leftrightarrow \text{NaCl}$  in  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  by simultaneous AE-DTA measurement. *Thermochimica acta*, 1995, Volume 267, p 405-413.

[SHI96] SHIMADA, S., AOKI, T., The phase transition of Rb-doped  $\text{KNO}_3$  monitored by acoustic emission and high temperature X-ray diffraction. *Thermochimica Acta*, 1996, Volumes 282-283, p. 323-330.

[SOU92] SOULSBURY, K. A., WADE, A. P., SIBBALD, D. B., A rules-based approach to classification of chemical acoustic emission signals. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, 1992, Volume 15, p. 87-105.

[SUR97] SURGEON, M., VANSWIJGENHOVEN, E., WEVERS, M., VAN DER BIEST, O., Acoustic emission during tensile testing of SiC-fibre reinforced BMAS glass-ceramic composites. *Composites A*, 1997, Volume 28A, p. 473-480.

[SUZ04] SUZUKI, T., OHTSU, M., Quantitative damage evaluation of structural concrete by a compression test based on AE rate process analysis. *Construction and Building Materials*, 2004, Volume 18, p. 197-202.

[SWI78] SWINDLEHURST, W. E., ENGEL, C., A model for acoustic emission generation in composite materials. *Fibre Science and Technology*, 1978, Volume 11, Issue 6, p. 463-479.

[SZI82] SZILARD, J., Ultrasonic testing. *Wiley- Interscience Publication*, New York, 1982.

[TIM61] TIMSHENKO, S., Théorie de l'Elasticité. *Ed. Béranger*, 1961, p. 348.

[WAD81] WADLEY, H. N. G., SCRUBY, C.B., SHRIMPSON, G., Quantitative acoustic emission source characterisation during low temperature cleavage and intergranular fracture. 1981, *Acta Materialia*, Volume 29, p. 399-414.

[WAT03] WATANABE, K., NIWA, J., IWANAMI, M., YOKOTA, H., Localized failure of concrete in compression identified by AE method. *Construction and Building Materials*, 2003, Volume 18, p. 189-196.

[WEI01] WEISS, J., GRASSO, J. R., MIGUEL, M., VESPIGNANI, A., ZAPPERI, S., Complexity in dislocation dynamics: experiments. *Materials Science and Engineering A*, 2001, Volumes 309-310, p. 360-364.

[WEV97]. WEVER, S., Listening to the sound of materials: acoustic emission for the analysis of material behaviour. *NDT & E International*, 1997, Volume 30, Issue 2, p. 99-106.

[WU01] WU, K., CHEN, B., YAO, W., Study of the influence of aggregate size distribution on mechanical properties of concrete by acoustic emission technique. *Cement and Concrete Research*, 2001, Volume 31, Issue 6, p. 919-923.

[ZIM88] ZIMCIK, D. G., PROULX, D., ROY, C., MASLOUHI, A., Real time monitoring of carbon–epoxy composites using acoustic emission. *NDE. SAMPE Quarterly*, 1988, Volume 19, Issue 2, p. 5–11.

## *CHAPITRE 2*



## **Chapitre 2 Etude par émission acoustique de la prise au jeune âge d'un ciment alumineux**

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité des études préliminaires effectuées au sein du laboratoire sur les ciments alumineux. Son objectif est de présenter l'application de la technique d'émission acoustique (EA) pour caractériser la prise de ces matériaux.

Les résultats obtenus sont par ailleurs comparés à ceux issues d'autres méthodes complémentaires (tomographie par RX, échographie US). Nous proposons une identification des mécanismes impliqués dans la rigidification de ce matériau et une description chronologique.

## 2.1 Introduction

Les liants hydrauliques sont, de fait, des systèmes évolutifs par leur processus de durcissement. On rappelle que le système évolutif est le système qui subit, sous l'action d'un processus quelconque, une modification notable de son état d'équilibre thermodynamique, entraînant, dans la plupart des cas, une variation de ses propriétés physiques intrinsèques. La prise des ciments est un processus complexe [ARR74], [BAR74], [BOU96], [CHA66], [GES01], [SCR99], [SOR95]. Lors de cette phase essentielle, des changements d'ordre rhéologique (passage d'un milieu pâteux à un milieu solide), chimique (hydratation) et physique (germination, croissance de phases, cristallisation) interviennent et conditionnent les propriétés mécaniques du matériau à court et à long terme.

Pour ces matériaux, la compréhension des phénomènes intervenant lors de la période dite de « jeune âge » (de quelques minutes après le gâchage jusqu'à 24 h) est essentielle pour mieux appréhender leur comportement mécanique en service, et notamment pour évaluer l'endommagement pouvant être responsable de leur ruine anticipée.

Ce type d'étude doit être conduit avec le souci constant de perturber le moins possible le phénomène que l'on cherche à caractériser. Cependant, une caractérisation approfondie de ces milieux implique la mise en œuvre d'une approche expérimentale associant techniques *in-situ* non destructives et *ex-situ*.

Généralement, la technique d'émission acoustique est utilisée en science des matériaux afin de suivre une modification structurale d'un matériau soumis à des sollicitations externes pouvant être de nature mécanique, thermique, électrique ou même dans certains cas électromagnétique. L'originalité de la démarche développée ici réside dans le fait que l'activité ultrasonore enregistrée est uniquement issue de phénomènes internes et n'est liée, en aucune façon, à une quelconque sollicitation mécanique extérieure.

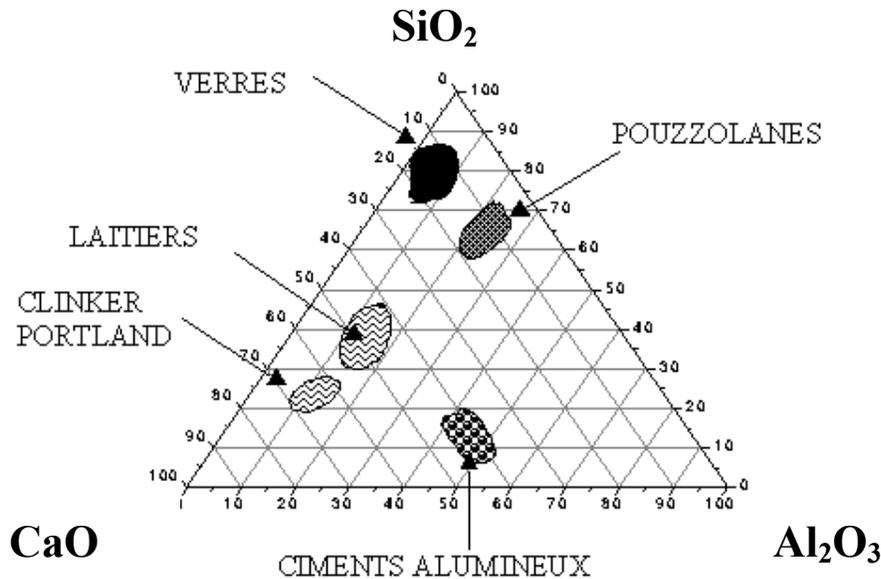
L'idée directrice de ces travaux est d'obtenir une signature acoustique propre à chaque phénomène intervenant, non seulement pendant la réaction chimique (précipitation des hydrates, cristallisation), mais aussi au cours des mécanismes consécutifs comme le séchage ou la microfissuration interne.

## 2.2 Présentation du matériau

### 2.2.1 Généralités sur les ciments

Lorsqu'on parle de mortier ou de béton, il s'agit d'un mélange contenant du ciment, de l'eau, du sable et éventuellement des granulats. D'autres constituants, tels que des composés minéraux ou organiques qui remplissent des fonctions diverses (fluidifiant, accélérateur ou retardateur de prise), peuvent aussi être présents. Nous obtenons ainsi un matériau hétérogène.

Un ciment est constitué essentiellement d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de chaux ( $\text{CaO}$ ) et de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Dans la notation cimentière, les oxydes sont repérés par A, C et S, respectivement, et l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) par H. Sur le diagramme ternaire suivant (Figure 2.1), sont reportées les différentes catégories de ciments.



**Figure 2.1 : Diagramme ternaire présentant les différentes familles de ciment.**

Les deux familles principales sont les ciments Portland et les ciments alumineux. Tandis que le ciment Portland est essentiellement constitué de chaux et de silice, le ciment alumineux se compose majoritairement de chaux et d'alumine. Quel que soient le ciment considéré et le mécanisme de prise hydraulique correspondant, le matériau évolue considérablement dans le temps sur des échelles pouvant s'étendre sur plusieurs décennies.

### 2.2.2 Le ciment alumineux

Les applications des ciments alumineux <sup>[SCR01]</sup> sont multiples : réfractaires pour l'industrie sidérurgique <sup>[NON99]</sup>, bétons autonivelants ou bétons conventionnels résistant en environnements agressifs <sup>[MAS01]</sup> (chocs thermiques, attaques acides, abrasion).

Le ciment que nous avons étudié est un ciment alumineux industriel. Ce ciment est composé en pourcentage massique d'environ 70% d'alumine et de 28% de chaux. Moins de 1% de silice et d'oxyde de fer viennent compléter ce mélange. La granulométrie moyenne pour ce type de ciment est de 10 µm.

Les ciments alumineux ont comme phase pure majoritaire l'aluminate monocalcique, (CA), dont la réaction chimique avec l'eau (hydratation), largement décrite dans la littérature <sup>[BAC82], [COT71], [EDM88], [RAS97], [RET85], [RIC96]</sup>, conduit à la rigidification du matériau. La nature des hydrates formés dépend de la température du mélange (Tableau 2.1).

Températures	Réactions chimiques
T<15°C	CA + 10H → CAH <sub>10</sub>
15°C<T<30°C	2CA + 11H → C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> + AH <sub>3</sub>
T>30°C	3CA + 12H → C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> + 2AH <sub>3</sub>

**Tableau 2.1 : Réactions d'hydratation du CA en fonction de la température du mélange.**

Pour les basses et moyennes températures, les hydrates formés sont CAH<sub>10</sub> et C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>. Ce sont des hydrates métastables qui se transforment progressivement en hydrate stable, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, au cours du temps ou lors d'une augmentation de température ; on parle alors de phénomène de « conversion ». Les limites de température n'étant cependant pas strictes, les produits présents en solution peuvent varier d'un essai à l'autre. Pour expliquer les mécanismes liés à l'hydratation, deux théories sont proposées.

La première est basée sur la dissolution congruente des phases anhydres, la nucléation en solution des germes suivie par la précipitation des hydrates (théorie de Le Chatelier) accompagnée d'un dégagement de chaleur important <sup>[ARR74], [BAR74], [CAP89], [JIA95]</sup>. La seconde théorie a été proposée par Fujii et al. <sup>[FUJ86]</sup>. La différence majeure avec la théorie de Le Chatelier réside dans le fait que la nucléation se déroule en périphérie des grains et non en solution, consécutivement à la diffusion de l'eau en surface.

Une étude assez complète de cette réaction d'hydratation récemment réalisée [CHO01] en s'appuyant sur le couplage des techniques *ex-situ* (analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique, diffraction des rayons X) et ultrasonore *in-situ* (échographie ultrasonore), a permis de mettre en évidence la relation étroite qui existe entre l'avancement de la réaction d'hydratation et l'évolution du comportement mécanique du matériau.

Quelle que soit la théorie considérée (Le Chatelier ou Fujii), on peut raisonnablement penser que les phénomènes impliqués dans la réaction d'hydratation sont potentiellement des sources d'émission acoustique issues de processus de relaxation énergétique, eux-mêmes provoqués par les multiples modifications du mélange au cours de la réaction.

L'objectif recherché est donc de proposer, en utilisant la technique d'émission acoustique, une interprétation, à la fois des phénomènes physico-chimiques intervenant à des instants déterminés du processus de prise, mais également de leur chronologie.

### **2.2.3 Préparation des échantillons**

Après réception, les lots de 25 kg de poudre de ciment alumineux (secar 71, Lafarge) sont d'abord homogénéisés puis séparés dans 3 sachets d'environ 8 kg chacun. Les sachets ainsi que l'eau distillée nécessaires à la préparation des pâtes de ciment sont stockés dans une pièce à température contrôlée de 20°C. Le malaxage s'effectue également dans la même pièce.

Les pâtes de ciment frais sont obtenues par le malaxage de 500 g de ciment anhydre avec différentes teneurs en eau telles que les rapports massiques, eau sur ciment, E/C soient compris entre 0.3 et 0.4. Le mélange est effectué à l'aide d'un malaxeur Perrier suivant la norme CEN196-3 (Annexe I). Le malaxage est pratiqué à 140 tours/min, après incorporation de l'eau puis du ciment, durant 1 min 30. Après l'arrêt du malaxeur, on effectue 15 secondes de raclage des parois du bol puis enfin une nouvelle séquence de malaxage de 1 min 30 dans les mêmes conditions de vitesse (140 tours/min).

Le malaxage du ciment anhydre et de l'eau crée des bulles de différentes tailles à l'intérieur de la pâte. Ces discontinuités du milieu de propagation donnent lieu à des phénomènes de diffusion des ondes ultrasonores entraînant une absorption très importante

des ultrasons et rendant ainsi la mesure très difficile. Il s'avère donc nécessaire d'éliminer ces bulles avant de commencer les mesures. Différentes méthodes ont été testées. La première est inspirée des protocoles utilisés en génie civil. Ces derniers sont basés sur la vibration du matériau, soit dans son ensemble par des vibrations mécaniques (table vibrante), soit plus localement par un système d'aiguille vibrante plongée dans la pâte. Des essais similaires ont été effectués sur nos pâtes de ciment. Il en résulte une trop grande amplitude des vibrations mécaniques. Le protocole de dégazage finalement retenu consiste à conserver environ 15 min la pâte de ciment dans une enceinte dans laquelle un vide partiel est obtenu par une trompe à eau. Ce système nous permet de limiter le temps de traitement et d'effectuer une bonne élimination des bulles. Afin d'éviter un changement dans la valeur du rapport E/C lors du dégazage, toute la pâte malaxée est dégazée. Le volume de matière est alors suffisamment grand pour que la quantité d'eau éventuellement évaporée soit infime.

#### **2.2.4 Approche expérimentale**

Les références bibliographiques concernant le suivi *in-situ* par EA de l'évolution des matériaux comme le ciment sont assez peu nombreuses, voire inexistantes. Une tentative avait cependant déjà été réalisée en 1999 [MOR99], sans que les potentialités de cette technique soient vraiment exploitées.

De ce fait, la première partie des travaux a consisté à développer un dispositif expérimental permettant la mise en évidence des phénomènes impliqués dans l'hydratation du ciment (Figure 2.2).

Deux capteurs piézoélectriques identiques (R15-capteurs résonants, bande passante 50 - 250 KHz) sont reliés à la chaîne d'EA par l'intermédiaire de deux préamplificateurs équipés de filtres large bande (20 Hz - 1200 KHz). Le premier capteur mesure l'activité acoustique émise par le ciment durant la prise. Le deuxième sert de référence et permet d'enregistrer les éventuels parasites extérieurs.

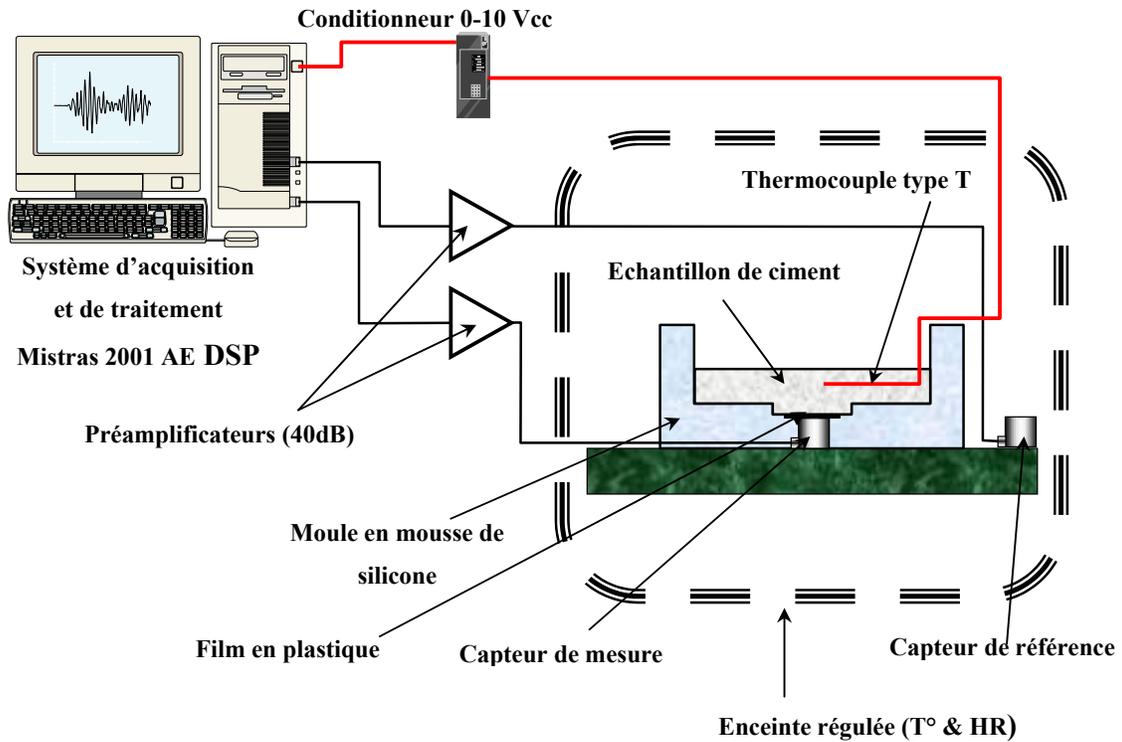
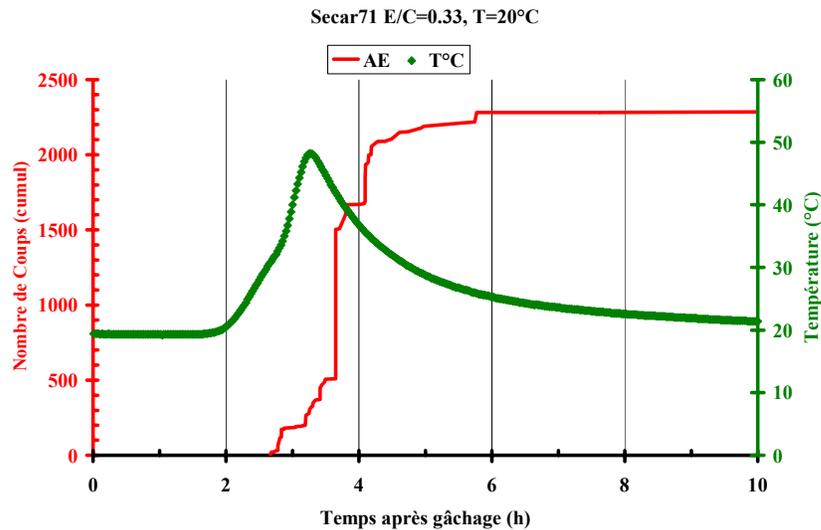


Figure 2.2. : Représentation schématique du montage expérimental.

L'amplitude des signaux enregistrés étant très faible, un dispositif complet d'isolation électromagnétique et acoustique permet de maximiser le rapport signal / bruit. Plusieurs études préliminaires ont révélé une émission acoustique parasite due au décollement entre le ciment et le moule lors de la prise (retrait de Le Chatelier). Pour remédier à ce problème, le moule est réalisé en mousse de silicone flexible, permettant de suivre le retrait du ciment sans occasionner de décollement des parois. La température du mélange eau et anhydre étant un bon marqueur de la réaction d'hydratation, le suivi de cette caractéristique est effectué grâce à un thermocouple type T (0 - 250 °C) immergé dans l'échantillon et mesurant la température du ciment interne via un conditionneur. Afin d'éviter toute attaque alcaline entre le capteur et l'échantillon de ciment, un film très fin en plastique a été placé entre les deux.

### 2.2.5 Corrélation entre caractéristiques du signal d'EA et évolution rhéologique et structurale du matériau.

Les premières expérimentations ont été conduites sur le même ciment alumineux ( $E/C = 0.33$ ), précédemment caractérisé par la technique d'échographie ultrasonore [CHO01], et dans les mêmes conditions environnementales ( $T_{exp} = 20^{\circ}C$ ,  $HR = 95\%$ ). La figure 2.3 présente une analyse chronologique typique du nombre de coups cumulés et de la température mesurée dans l'échantillon.



**Figure 2.3 : Variation du nombre de coups cumulés et de la température interne en fonction du temps pour un ciment alumineux  $E/C = 0.33$  ( $T_{exp} = 20^{\circ}C$ ,  $HR = 95\%$ ).**

Une nouvelle fois, une étroite corrélation est établie entre la variation de la température interne, révélatrice de la réaction d'hydratation du ciment, et l'évolution de l'émission acoustique. Comme déjà observé lors des essais effectués à l'aide de la technique d'échographie ultrasonore (technique active) pour caractériser la prise du même ciment [CHO01], nous sommes en présence de trois périodes distinctes définissant l'activité acoustique.

Entre 0 et 1.90 h, la température ne varie pas ; les anhydres se dissolvent et les premiers germes d'hydrates se forment [CHO01]. A partir de 1.90 h, la température augmente, ce qui est associé au début de la précipitation massive des hydrates alumino-calciques.

L'absence d'activité acoustique entre 0 et 2.75 h semble indiquer que la technique d'EA est peu sensible à la dissolution et au début de la précipitation des hydrates.

Pendant la deuxième période (2.75 h – 4.50 h), le nombre de coups cumulés évolue très fortement. On peut estimer le taux de comptage ( $\frac{\partial(\text{nombre de coups})}{\partial t}$ ) à environ 1150 coups·h<sup>-1</sup>. Le grand nombre de coups comptabilisés est caractéristique de phénomènes énergétiques importants agissant durant cette phase. C'est également pendant ce laps de temps que la température interne atteint son maximum, traduisant la poursuite des phénomènes de précipitation et de croissance des hydrates.

A ce stade, nous pouvons considérer que certains cristaux vont coalescer et croître suivant certaines directions privilégiées. La croissance désordonnée de ces hydrates peut être à l'origine d'un phénomène d'enchevêtrement. Le frottement «interhydrates» résultant est alors susceptible de générer une activité acoustique.

Par ailleurs, l'augmentation de température et le besoin en eau pour entretenir la réaction d'hydratation font que l'eau, contenue dans le réseau poreux formé par la mise en contact des grains, va être consommée, ce qui peut engendrer des effets capillaires qui peuvent être eux-mêmes source d'un signal acoustique. La caractérisation précise de ces phénomènes capillaires sera conduite un peu plus tard dans le quatrième chapitre.

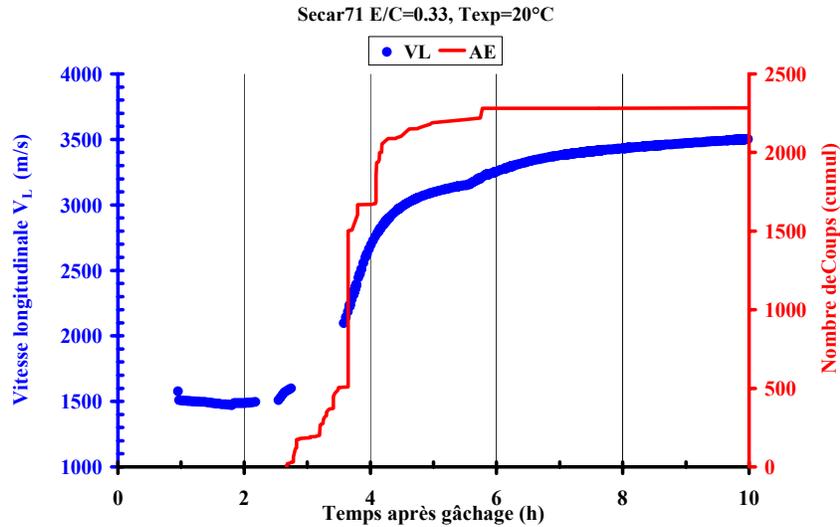
La troisième phase (4.5 h – 24 h) est caractérisée par une réduction importante du taux de comptage ( $\approx 11$  coups·h<sup>-1</sup>). Le nombre de coups cumulés atteint un palier ( $\approx 2300$ ) qui reste constant jusqu'à 24 h.

#### **2.2.5.1 Comparaison des résultats issus de l'EA avec ceux provenant d'autres techniques**

A ce stade de l'étude il est nécessaire de prendre un peu de recul afin de confronter les résultats obtenus grâce à la technique d'émission acoustique avec ceux issus de méthodes déjà appliquées pour caractériser la prise du ciment alumineux.

Si l'on compare l'évolution des caractéristiques issues de la technique active (échographie) [CHO01] et passive (EA), respectivement  $V_L$ , et le nombre de coups (Figure 2.4), nous observons une bonne corrélation dans la période où ces paramètres varient de manière importante. Des études antérieures [SMI02a], [SMI02b] ont mis en évidence une relation entre la variation de la vitesse de propagation des ondes, l'avancement de la réaction d'hydratation et la rigidification du matériau. Compte tenu de ces premiers résultats, la

similitude d'évolution des mesures issues des deux techniques acoustiques nous conduit à formuler l'hypothèse suivante : l'émission acoustique semble également sensible au processus d'hydratation menant à la rigidification du ciment.



**Figure 2.4 : Comparaison des résultats pour technique active ( $V_L$ ) et technique passive EA (nombre de coups cumulés) pour un ciment alumineux  $E/C = 0.33$  ( $T_{exp} = 20^\circ C$ ,  $R = 95\%$ ).**

Afin de confirmer cette hypothèse, une comparaison supplémentaire a été effectuée avec une autre méthode de caractérisation *in-situ* fréquemment utilisée en science des matériaux et géomécanique [VIG04] : la tomographie aux rayons X. L'hydratation étant responsable d'un réarrangement local à l'échelle atomique, cette technique d'imagerie nous est apparue comme un moyen adapté pour caractériser ce processus. Ces mesures ont été réalisées à la faculté de médecine de Limoges (Service de Radiologie du Centre Hospitalier Régional Universitaire de Limoges) [CHO03]. Pour cette étude, le ciment (même lot, même rapport  $E/C = 0.33$ ) avait été testé dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative que lors des essais d'EA. Des mesures d'absorption des rayons X ont été réalisées à des temps déterminés afin de suivre l'évolution du matériau (Figure 2.5).

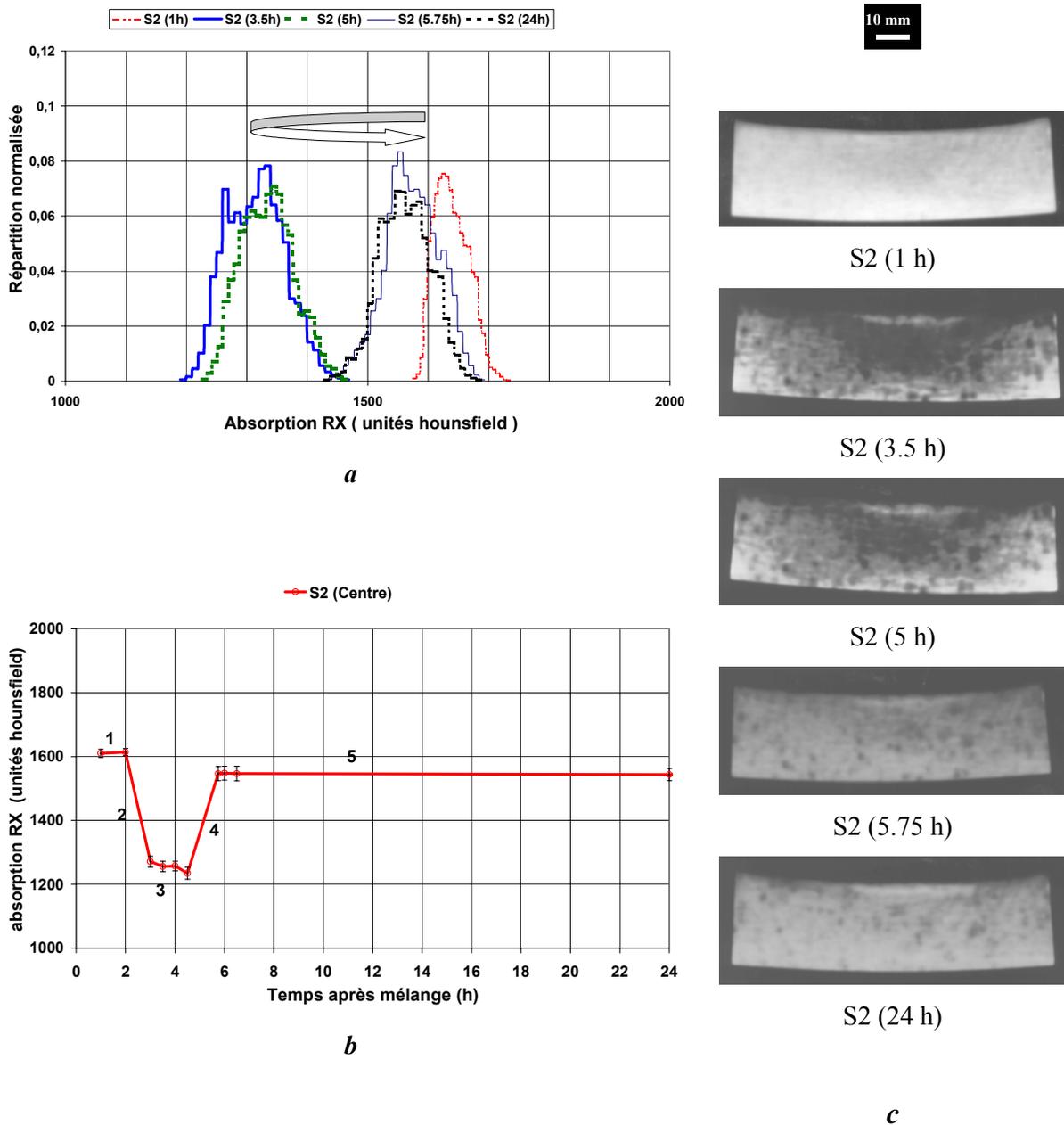
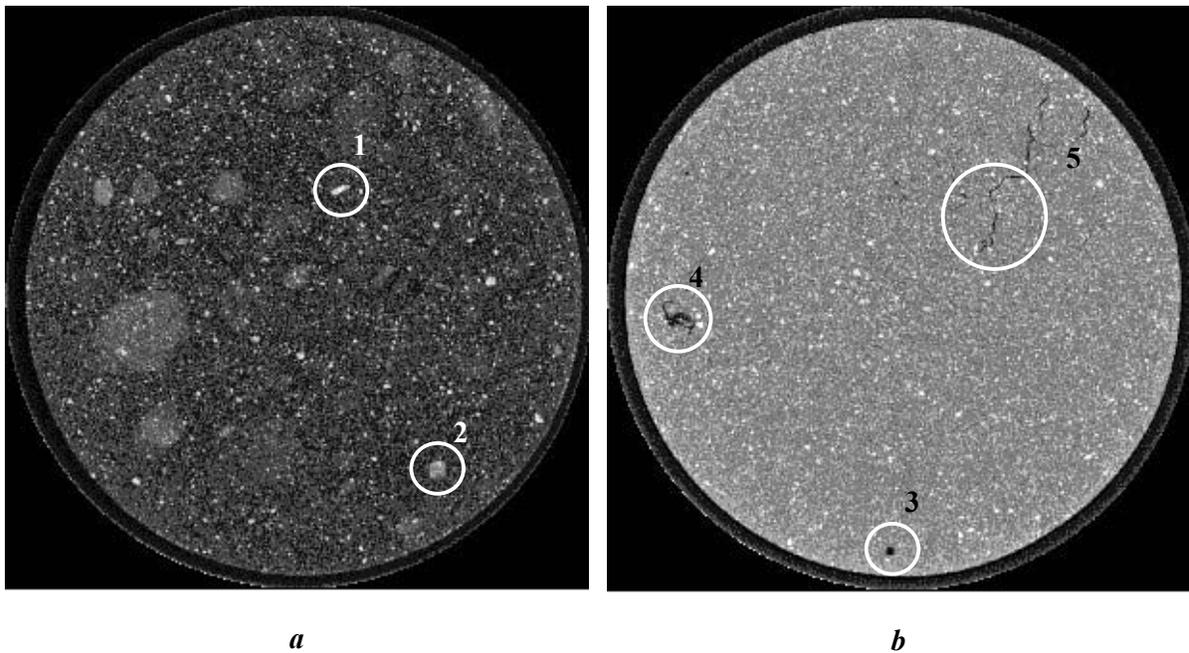


Figure 2.5 : Evolution quantitative et qualitative de l'absorption des rayons X pendant l'hydratation d'un ciment alumineux : a) Histogramme des valeurs d'absorption pour une coupe centrale à différents temps après le mélange, b) Variation chronologique de l'absorption, c) Visualisation de la coupe centrale pour les temps correspondants.

Les résultats obtenus confirment, aussi bien sur le plan qualitatif que quantitatif, que l'activité d'émission acoustique est liée aux modifications physico-chimiques intervenant dans le matériau durant la prise. Nous remarquons une fois de plus la coïncidence des temps correspondant à une forte évolution des caractéristiques (2.5 h pour  $V_L$ , 2.75 h pour EA et 3 h pour l'absorption X).

La variation de l'absorption des rayons X étant rapprochée de la variation de la densité, nous observons un effet "boomerang" de ce paramètre (Figure 2.5a), traduisant un réarrangement du matériau à l'échelle locale. Cependant, la faible résolution spatiale du scanner médical ( $\approx 300 \mu\text{m}$ ) réduit les possibilités d'identification du phénomène. Pour pallier à ce problème, des essais de microtomographie (résolution =  $10 \mu\text{m}$ ) selon les mêmes conditions expérimentales ( $20^\circ\text{C}$ , HR = 95%) ont été conduits par l'équipe ID19 de l'European Synchrotron Radiation Facilities de Grenoble (ESRF) (Figure 2. 6).



**Figure 2.6 : Microtomographie X d'une coupe centrale d'un ciment alumineux :  
a) 1 h après mélange, b) 3 h après mélange.**

Plusieurs observations concernant la chronologie des phénomènes peuvent être formulées au vue de ces microtomographies.

La première porte, une nouvelle fois, sur la coïncidence du temps de variation du paramètre caractéristique (ici l'absorption des RX) avec ceux mesurés en EA et en tomographie médicale. Sur la figure 2.6a, nous remarquons de nouveau la présence de grains anguleux (1 & 2) de dimension importante ( $> 10 \mu\text{m}$ ). La géométrie de ces grains ainsi que leur taille semblent indiquer que leur dissolution est incomplète.

Toutefois, elle a déjà débuté pour les grains de plus petite dimension. La quantité d'espèces dissoutes a augmenté et les germes d'hydrates ont très probablement commencé

à précipiter. La taille de ces germes étant très faible, ils ne peuvent pas être visualisés malgré la résolution (10  $\mu\text{m}$ ). 3 h après le gâchage, la microstructure a évolué (Figure 2.6b). Les grains anguleux de grande taille ont fait place à d'autres de plus petite dimension et surtout de géométrie plus arrondie. Ce changement est consécutif à la dissolution importante subie par les grains anhydres. Les hydrates précipités ont toujours une taille très réduite et restent invisibles. Nous pouvons cependant déceler leur présence grâce au nombre beaucoup plus important de grains de petite taille.

Les zones marquées sur la figure 2.6b révèlent la présence de pores (3), la coalescence de ceux-ci (4) et l'initiation d'un réseau de microfissures (5). Ceci est très probablement consécutif à une relaxation locale du champ de contraintes, due en partie au retrait de le Chatelier et au phénomène de séchage.

Une nouvelle fois, la correspondance temporelle observée entre les résultats des mesures effectuées (échographie ultrasonore, tomographie X (macro et micro) et émission acoustique) nous conforte dans l'hypothèse que l'émission acoustique, issue de la prise du ciment, est étroitement liée aux phénomènes internes agissant pendant cette période.

Toutefois, nous ne pouvons pas nous contenter de ces résultats en tant que tels et il est nécessaire d'en poursuivre l'analyse. Toutes ces différentes observations et comparaisons issues de ces premières expérimentations nous amènent à formuler plusieurs interrogations :

- A quels mécanismes peut-on attribuer l'activité d'EA ?
- Peut-on associer une signature acoustique à un type précis de mécanisme ?

Pour tenter de répondre à ces questions, une étude plus approfondie a été effectuée basée sur la dissociation du contenu énergétique des différents signaux d'EA afin d'en distinguer les sources.

### ***2.2.5.2 Hypothèses d'identification des mécanismes responsables de l'activité acoustique***

Dans un premier temps, il est nécessaire de dénombrer tous les mécanismes susceptibles d'intervenir lors de la prise hydraulique et potentiellement émissifs.

Nous distinguons : les effets capillaires, la création et la coalescence des porosités, la précipitation et la croissance des germes d'hydrates, le frottement «interhydrates», l'initiation et la propagation des fissures.

La méthode développée est basée sur le principe suivant : un mécanisme source d'EA se caractérise par une énergie spécifique associée à une durée de salve, une amplitude et un nombre de coups défini par salve. Deux postulats sont nécessaires pour une caractérisation efficace des mécanismes en fonction des salves émises :

- 1) Pour une même activité acoustique, plus l'énergie libérée sera importante, plus l'amplitude de la salve sera grande et plus sa durée sera longue.
- 2) Les activités acoustiques associées au même mécanisme auront les mêmes caractéristiques.

Considérant l'hypothèse (1), des filtres sur la durée des salves ont été appliqués. Dans notre cas, la variabilité de l'émission acoustique au cours de la prise du ciment nous a conduit à découper les essais en plusieurs périodes temporelles, variables selon les ciments. Le filtre sur la durée des salves est ensuite appliqué à chaque période. A l'issue de cette sélection, trois représentations graphiques des caractéristiques d'émission acoustique sont choisies :

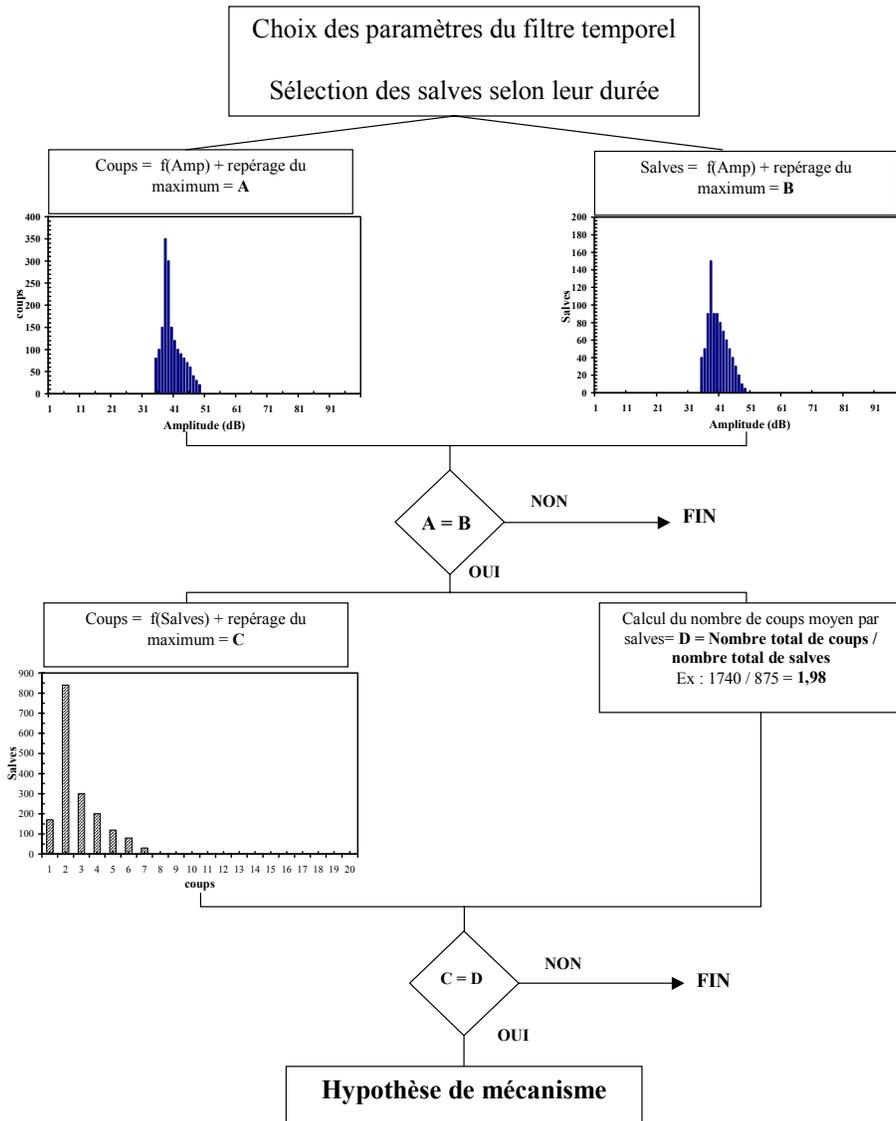
- a) L'histogramme des salves non cumulées en fonction de l'amplitude.
- b) L'histogramme des coups non cumulés en fonction de l'amplitude.
- c) L'histogramme des salves non cumulées en fonction des coups.

Les nombres totaux de coups et de salves sont également décomptés sur la période considérée. Pour caractériser un mécanisme source d'EA, nous adaptons la procédure suivante :

Les différents histogrammes sont comparés. Si le maximum (A) du graphe Salve = f (amplitude) correspond au maximum (B) du graphe Coups = f (amplitude), alors l'histogramme (Salves = f (coups)) est analysé et son maximum (C) repéré. Ce maximum représente le nombre de coups le plus fréquemment rencontré par salve.

Le rapport du nombre total de coups sur le nombre total de salves décomptées (nombre moyen de coups par salve) est alors calculé (D). Si ce rapport correspond au

maximum (C) du graphe Salves = f (coups), il est alors possible, considérant les hypothèses, d'identifier un mécanisme rattaché à un phénomène physique se produisant dans le matériau. Un organigramme descriptif de la méthode est présenté dans la figure 2.7.



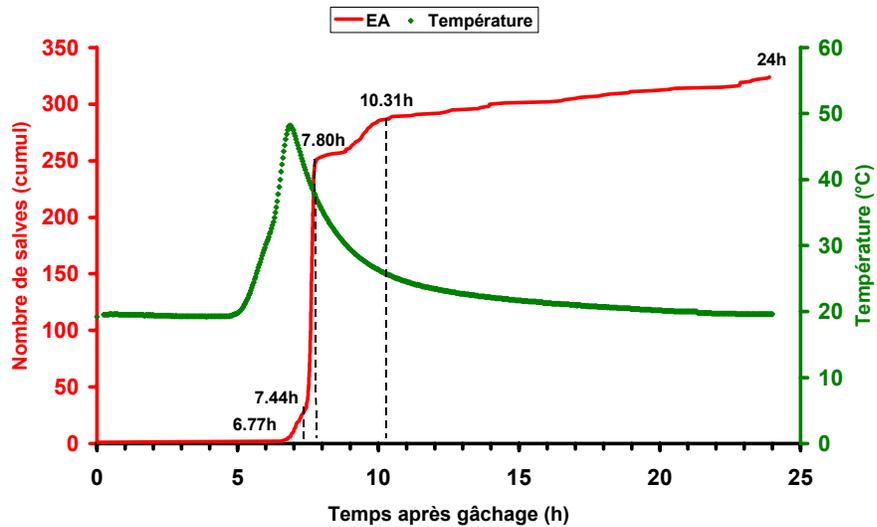
**Figure 2.7 : Organigramme de distinction des différents mécanismes.**

Cette procédure, initialement utilisée par Wu et al. [WU00] pour caractériser les différents mécanismes de rupture sur des bétons et mortiers, a été adaptée à notre analyse.

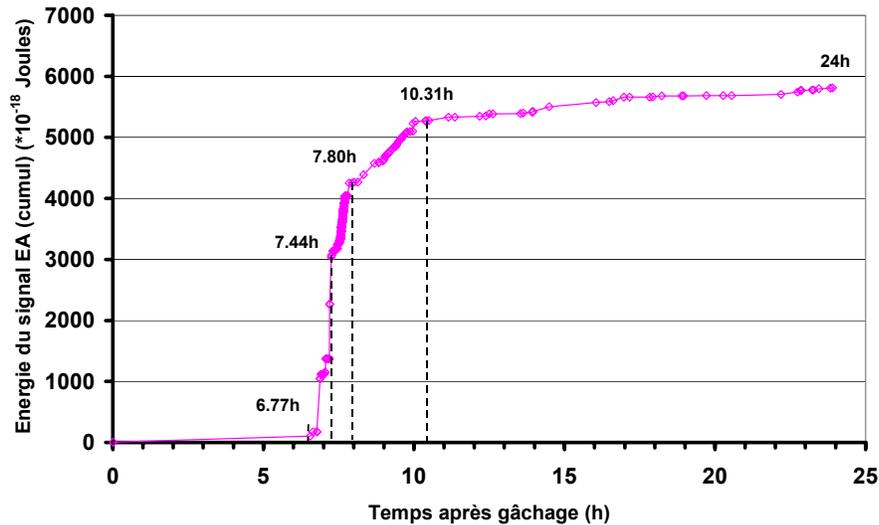
En effet, les auteurs, durant leurs essais, ont enregistré un nombre important de salves (plus de 10000 salves par essai), ce qui leur a permis d'avoir une bonne fiabilité

statistique de leurs résultats. Pour ce qui concerne notre étude, la prise des ciments est nettement moins émissive, ce qui rend l'interprétation des résultats plus délicate.

Des informations intéressantes ont pu cependant être extraites grâce à l'application de cette méthode. La première étape de cette étude a consisté à déterminer le plus précisément possible les différentes périodes d'évolution des caractéristiques d'EA (Figure 2.8).



*a*



*b*

**Figure 2.8 : Variation des caractéristiques d'EA en fonction du temps après le gâchage : a) nombre de salves et température, b) énergie du signal ( $E/C = 0.4$ ,  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $HR = 95\%$ ).**

Précisons que les temps caractéristiques qui correspondent à l'hydratation du ciment ne sont pas les mêmes dans les figures 2.3, 2.4 et 2.8. Les études ont été effectuées sur des ciments alumineux provenant de lots différents et les premiers tests ont été obtenus avec une chaîne d'EA qui ne permettait pas l'acquisition de certaines paramètres acoustiques.

Pour cela, l'analyse combinée des mesures d'énergie du signal et des taux de comptage nous a permis d'identifier 5 périodes distinctes d'évolution de l'émission acoustique (Tableau 2.2).

période	Nombre de Salves	Durée de la période	Taux de comptage (salves·h <sup>-1</sup> )
I (0 - 6.77 h)	0	6.77 h	0
II (6.77 h – 7.44 h)	35	0.67 h	52.2
III (7.44 h – 7.80 h)	215	0.36 h	597.2
IV (7.80 h – 10.31 h)	40	2.51 h	15.9
V (10.31 h – 24 h)	30	13.69 h	2.2

**Tableau 2.2 : Valeurs du taux de comptage pour les différentes périodes temporelles.**

Durant ces périodes, cinq types différents de signaux d'émission acoustique (a, b, c, d, e) ont été identifiés compte tenu des hypothèses régissant la procédure (Tableau 2.3).

Durée salve	Amplitude max (A et B)	maximum de Salves = f (coups) (C)	Nombre moyen de coups par salve (D)
(a) 3-6 µs	39 dB	2	2.10
(b) 7-10 µs	41 dB	4	3.86
(c) 11-25 µs	44 dB	5	4.88
(d) 26-58 µs	47 dB	7	6.80
(e) 59-200 µs	56 dB	10	9.80

**Tableau 2.3 : Caractéristiques des signaux identifiés.**

Il apparaît que les signaux les moins énergétiques (a et b : faible durée, faible amplitude et faible nombre de coups) sont présents tout au long des 24 heures. Les effets capillaires peuvent être provoqués, soit par le besoin en eau nécessaire pour l'entretien de la réaction d'hydratation, soit par l'évaporation naturelle due au séchage. On remarquera

que ces phénomènes ont la particularité d'être actifs tout au long du jeune âge du ciment (période d'hydratation qui va au delà de 24h et peut se prolonger jusqu'à quelques mois et même des années pour certains types de ciment). Cette constatation permet de proposer l'association de ces classes de signaux à des mécanismes liés au séchage du ciment.

Les trois autres types de signaux (c, d, e) sont plus énergétiques et interviennent dans la période la plus émissive de l'essai (période III). Durant cette période, des mécanismes tels que la croissance des phases, le frottement «interhydrates», l'initiation et la progression de microfissures interagissent et sont susceptibles de générer une activité acoustique à laquelle ces signaux peuvent être associés. Cette période est également celle où le ciment se rigidifie. Ce changement rhéologique du milieu est susceptible d'influencer la propagation des ondes élastiques et d'en modifier les paramètres.

Consécutivement à ces essais, et grâce aux possibilités offertes par nos moyens d'investigation, nous avons cherché à caractériser ce changement rhéologique par le biais d'une analyse en fréquence des différentes salves enregistrées. Au préalable, il est nécessaire d'explicitier les relations permettant de mieux appréhender l'influence du comportement rhéologique sur le contenu du signal.

Au très jeune âge, le comportement d'une pâte de ciment peut être représenté par un modèle viscoélastique linéaire. On sait qu'en viscoélasticité linéaire, une des méthodes de caractérisation dynamique d'un milieu viscoélastique linéaire est de lui imposer une déformation sinusoïdale au cours du temps. Dans notre cas, l'onde d'EA, émise par une source quelconque dans le matériau et bien que n'étant pas strictement monochromatique, sera considérée comme l'excitation initiale. On pose :

$$\begin{cases} \tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t + \delta) \\ \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos \omega t \end{cases} \quad \text{Eq. 2.1}$$

avec  $\tau_0$  amplitude maximale de la contrainte,  $\varepsilon_0$  amplitude maximale de la déformation,  $\omega=2\pi N$  la pulsation et  $\delta$  le déphasage de la contrainte par rapport à la déformation. Pour faciliter les calculs, le formalisme des nombres complexes sera utilisé. Les équations différentielles linéaires de la viscoélasticité se transforment en équations algébriques complexes :

$$\begin{cases} \bar{\tau}(t) = \bar{G}(\omega) \bar{\varepsilon}(t) \\ \bar{\varepsilon}(t) = \bar{J}(\omega) \bar{\tau}(t) \end{cases} \quad \text{Eq. 2.2}$$

où  $\bar{G}(\omega)$  et  $\bar{J}(\omega)$  sont des grandeurs complexes appelées respectivement module de rigidité complexe (complex modulus) et complaisance complexe (complex compliance). Leurs expressions dépendent des propriétés du matériau, c'est-à-dire des valeurs des paramètres du modèle représentatif choisi. La connaissance d'une seule de ces fonctions est nécessaire pour caractériser complètement le matériau. Nous retiendrons le module de rigidité complexe qui, comme toute grandeur complexe, peut se décomposer comme suit :

$$\bar{G}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad \text{Eq. 2.3}$$

où  $G'(\omega)$  est appelé module de conservation (storage modulus) lié à l'énergie potentielle élastique stockée dans le matériau lors de sa déformation.  $G''(\omega)$  est appelé module de perte (loss modulus), lié à l'énergie dissipée dans le matériau. Les causes de cette dissipation sont complexes et diverses. On peut citer, par exemple, les phénomènes de frottement interne liés à la viscosité du matériau.

Plusieurs réponses dynamiques du milieu sont donc possibles :

Dans le cas d'un solide élastique parfait :

$$\bar{G}(\omega) = \frac{\bar{\tau}(t)}{\bar{\varepsilon}(t)} = G \Rightarrow G'(\omega) = G \text{ et } G''(\omega) = 0 \quad \text{Eq. 2.4}$$

Dans le cas d'un liquide visqueux Newtonien :

$$\bar{G}(\omega) = \frac{\bar{\tau}(t)}{\bar{\varepsilon}(t)} = \eta \frac{\dot{\bar{\varepsilon}}(t)}{\bar{\varepsilon}(t)} = i\eta\omega \Rightarrow G'(\omega) = 0 \text{ et } G''(\omega) = \eta\omega \quad \text{Eq. 2.5}$$

où  $\eta$  est la viscosité absolue en Pa.s.

Le troisième cas concerne le modèle du liquide de Maxwell. Ce modèle, ainsi que le modèle du solide de Kelvin-Voigt, permet de décrire le comportement viscoélastique linéaire d'un matériau et peut être représentatif de l'évolution rhéologique d'un ciment passant d'un état pâteux (quasi liquide) à un état solide. Dans son état visqueux, la pâte de ciment ne peut être considérée comme un liquide visqueux Newtonien à cause de son caractère thixotrope. Dans cette configuration, le module complexe s'écrit :

$$\bar{G}(\omega) = \frac{\bar{\tau}(t)}{\bar{\varepsilon}(t)} = \frac{i\omega}{\frac{1}{\eta} + i\frac{\omega}{G}} = \frac{i\eta\omega}{1 + i\omega\frac{\eta}{G}} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Si nous posons  $\theta = \frac{\eta}{G}$ , le temps de relaxation du liquide de Maxwell et que nous séparons la partie réelle et la partie imaginaire du module complexe, nous obtenons :

$$G'(\omega) = G \frac{\omega^2 \theta^2}{1 + \omega^2 \theta^2} \text{ et } G''(\omega) = G \frac{\omega \theta}{1 + \omega^2 \theta^2} \quad \text{Eq. 2.7}$$

ou, plus simplement :

$$\frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} = \omega \theta = \omega \frac{\eta}{G} \quad \text{Eq. 2.8}$$

L'atténuation intrinsèque  $\alpha(\omega)$  des ondes mécaniques dans un milieu viscoélastique est donnée par la relation :

$$\alpha(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\rho}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)}} - \frac{G'(\omega)}{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)} \right)} \quad \text{Eq. 2.9}$$

où  $\rho$  représente la masse volumique du milieu. Pour un ciment, les valeurs de  $G$  vont de 5 à 7 GPa, la viscosité associée est de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^2$  Pa.s pour une pâte et de  $10^{16}$  à  $10^{18}$  Pa.s pour un matériau durci. Nous pouvons considérer que pendant les premières heures après le gâchage, la pâte est dans un état viscoélastique. Pendant cette période et en considérant les valeurs de  $G$  et  $\eta$  correspondantes, nous obtenons :

$$\frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \ll 1 \text{ ou } G'(\omega) \ll G''(\omega) \quad \text{Eq. 2.10}$$

L'atténuation peut alors être approximée par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\rho}{2} \left( \frac{1}{G''(\omega)} \right)} \quad \text{Eq. 2.11}$$

Ainsi, plus la fréquence de l'onde émise est grande, plus l'atténuation de cette onde est importante. En d'autres termes, le comportement viscoélastique agit comme un filtre passe-bas pour les ondes élastiques se propageant dans un tel milieu.

Au fur et à mesure que le processus d'hydratation se poursuit, la pâte se rigidifie et le comportement du ciment devient de plus en plus élastique, ce qui se traduit de la façon suivante :

$$\frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \gg 1 \text{ ou } G'(\omega) \gg G''(\omega) \quad \text{Eq. 2.12}$$

La nouvelle approximation de l'atténuation s'écrit :

$$\alpha(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\rho}{2} \left( \frac{1}{G''(\omega)} - \frac{1}{G'(\omega)} \right)} \quad \text{Eq. 2.13}$$

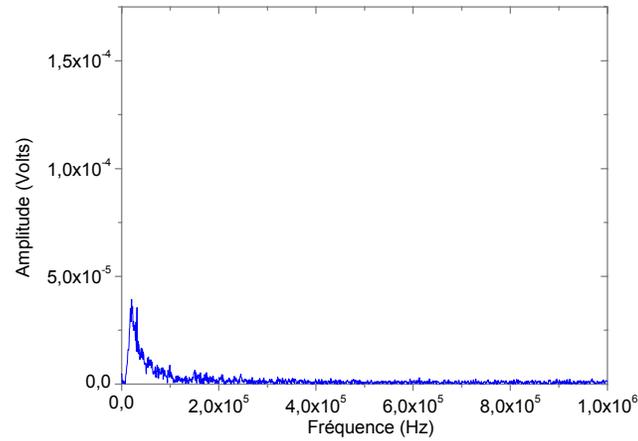
Cette valeur montre que l'atténuation tend vers 0 lorsque le matériau devient élastique et que ce coefficient reste très faible quelle que soit la valeur de la fréquence de l'onde mécanique qui se propage. Nous pouvons donc nous attendre à une augmentation de la contribution des hautes fréquences.

Une petite restriction est cependant à formuler pour nos hypothèses. Dans les essais d'EA, on ne contrôle ni le mode de propagation (longitudinal ou transversal), ni la fréquence de l'onde. Nous nous bornons ici à enregistrer le résultat de la propagation d'une onde à travers un milieu qui suivant le temps va se comporter de manière viscoélastique ou élastique. Le signal enregistré est probablement le résultat d'une superposition de signaux, initiés par les différents mécanismes précités, se propageant dans des zones pouvant être représentatives d'un comportement particulier (pâteux ou solide).

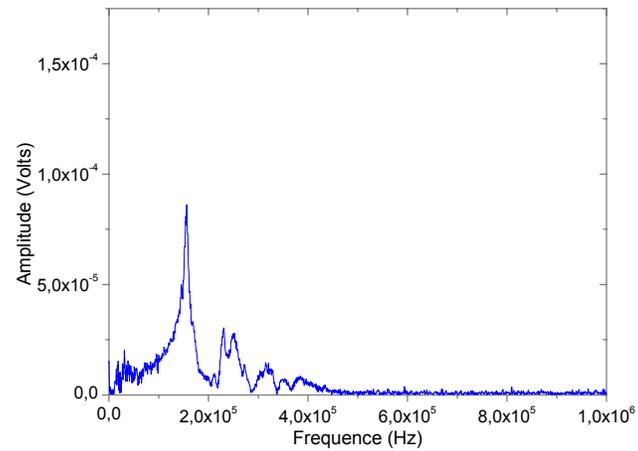
Pour illustrer notre raisonnement, une analyse en fréquence a été réalisée sur plusieurs salves enregistrées à des temps spécifiques lors de l'évolution de l'activité acoustique. La figure 2.9 représente les spectres de fréquence issus de la transformée de Fourier réalisée sur les signaux temporels correspondants.

La salve n°1 a été enregistrée au temps 7.04 h (période II), la salve n°2 à 7.65 h (période III) et la salve n°3 à 11.14 h (période IV).

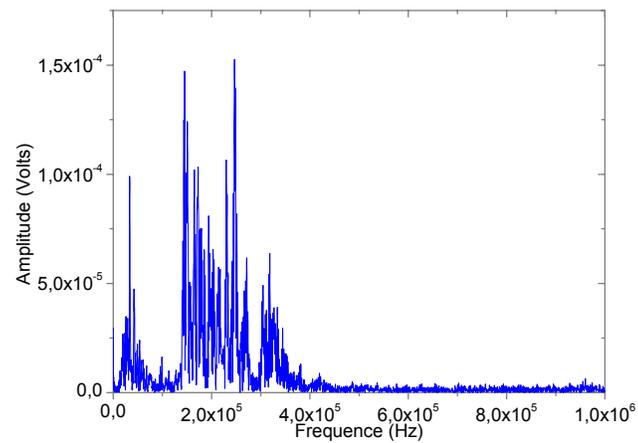
La contribution des hautes fréquences dans le spectre est d'autant plus marquée que le temps où la mesure est effectuée est élevé, et donc que le matériau est rigidifié. Ceci est visiblement en accord avec les hypothèses énoncées précédemment, relatives à la variation du coefficient d'atténuation. De plus, une augmentation notable de l'amplitude est observée, traduisant la diminution de ce coefficient. Toutefois, nous pouvons préciser que la résonance du capteur peut conduire à des signaux différents du point de vue spectral, il s'agit notamment d'un pic de haute fréquence, lié à l'épaisseur du capteur piézoélectrique, et d'un pic de basse fréquence, lié à son diamètre. Néanmoins, en regardant l'évolution globale de tous les signaux enregistrés, cette augmentation en termes d'amplitude et de fréquence devient très évidente. Ainsi, au début de la précipitation nous avons enregistré surtout des signaux de basse fréquence et de faible amplitude, tandis que vers la fin de la cristallisation les fréquences et les amplitudes des signaux sont plus importantes.



*a*



*b*



*c*

*Figure 2.9 : Spectres de fréquence typiques pour des salves enregistrées à des temps spécifiques : a) 7.04 h, b) 7.65 h, c) 11.14 h.*

## **2.3 Conclusion**

Les résultats obtenus grâce à l'émission acoustique, utilisée ici pour caractériser la prise des ciments, sont encourageants et confortent notre conviction selon laquelle cette méthode peut fournir un moyen intéressant et complémentaire d'investigation.

Cette étude nous a permis d'obtenir plusieurs résultats importants concernant l'identification des mécanismes impliqués dans la prise des ciments alumineux. Une corrélation entre l'activité acoustique et la chronologie de ces mécanismes (précipitation, croissance des phases, phénomènes capillaires) a été mise en évidence.

Grâce à une analyse statistique des données basée sur un traitement multivariées, (amplitude, nombre de coups, durée), cinq types de signaux d'émission acoustique ont pu être identifiés. Les deux types de signaux les moins énergétiques ont été associés à des mécanismes liés au séchage du ciment, tandis que les trois autres sont vraisemblablement à des mécanismes tels que la croissance, le frottement interhydrates ou l'initiation et la propagation des microfissures.

Enfin, une étude en fréquence des signaux enregistrés lors de la prise a permis de montrer, en s'appuyant sur un modèle rhéologique simple, que l'émission acoustique est une technique tout à fait adaptée pour le suivi de la rigidification de ce type de matériaux complexes. Lors de la poursuite de la réaction d'hydratation nous avons observé une évolution des spectres de fréquence et d'amplitude, plus précisément une augmentation des valeurs de celles-ci.

Les hypothèses faites sur la correspondance énergétique entre les signaux acoustiques et les mécanismes considérés comme sources potentielles d'émission constituent une avancée significative dans le domaine de la caractérisation non destructive des systèmes évolutifs.

Il faut néanmoins souligner que cette étude a réussi à identifier certains mécanismes susceptibles d'être actifs du point de vue acoustique lors de l'hydratation du ciment alumineux, sans préciser avec exactitude si tous les mécanismes présents sont actifs ou pas. Dans les chapitres suivants, nous allons essayer de travailler sur des systèmes plus simples du point de vue chimiques afin d'identifier séparément si possible les mécanismes impliqués dans l'hydratation d'un liant hydraulique.

## Bibliographie

[ARR74] ARRET, P., MÉNÉTRIER, D., BERTRANDIE, D., Contribution to the study of the kinetic mechanism of aluminous cement setting latent periods in heterogeneous and homogeneous media and the absence of heterogeneous nucleation. *Cement, Concrete Research*, 1974, Volume 4, Issue 5, p. 545-556.

[BAC82] BACHIORRINI, A., GUILHOT, B., Premières échéances de l'hydratation de l'aluminate monocalcique : influence du protocole de stoppage. *Cement, Concrete Research*, 1982, Volume 12, p. 557-567.

[BAR74] BARRET, P., MÉNÉTRIER, D., Contribution to the study of the kinetic mechanism of aluminous cement setting : II. release of the factor responsible for breaking the latent period by the dissolution of a fraction of the initial cement. *Cement, Concrete Research*, 1974, Volume 4, Issue 5, p. 723-733.

[BOU96] BOUMIZ, A., VERNET, C., COHEN-TENOUDJI, F., Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages : Evolution with time and degree of hydration. *Advanced Cement Based Materials*, 1996, Volume 3, Issues 3-4, p. 94-106.

[CAP89] CAPMAS, A., MÉNÉTRIER-SORRENTINO, D., *The effect of temperature on the hydration of calcium aluminate cement*. Proc. of Unitecr'89, Westerville, Ed. by Trostel, Journal of the American Ceramic Society, 1989, Volume 2.

[CHA66] CHATTERJI, S., Studies of the early stages of paste hydration of high alumina cements-I : hydration of individual aluminates. *The Indian Concrete Journal*, 1966, p. 51-55.

[CHO01] CHOTARD, T., GIMET-BREART, N., SMITH, A., FARGEOT, D., BONNET, J. P., GAULT, C., Application of ultrasonic testing to describe the hydration of calcium aluminate cement at the early age. *Cement, Concrete Research*, 2001, Volume 31, p. 405-412.

[CHO03] CHOTARD, T., BONCOEUR-MARTEL, M. P., SMITH, A., DUPUY, J. P., GAULT, C., Application of X-ray computed tomography to characterise the early

hydration of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Composites*, 2003, Volume 25, p. 145-152.

[COT71] COTTIN, B., Étude au microscope électronique de pâtes de ciment alumineux hydratées en  $C_2AH_8$  et  $CAH_{10}$ . *Cement, Concrete Research*, 1971, Volume 1, p. 177-186.

[EDM88] EDMONDS, R. N., MAJUMDAR, A. J., The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures. *Cement, Concrete Research*, 1988, Volume 18, Issue 2, p. 311-320.

[FUJ86] FUJII, K., KONDO, W., UENO, H., Kinetics of hydration of monocalcium aluminate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, Volume 69, Issue 4, p. 361-364.

[GES01] GESSNER, W., *Recent researches on calcium aluminate hydration*. Calcium Aluminate Cements 2001, Ed R.J. Mangabhai & F.P. Glasser, 2001, p. 151-154.

[JIA95] JIANG, S.P., MUTIN, J. C., NONAT, A., Studies on mechanisms and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I : the fundamental processes involved during the cement setting. *Cement, Concrete Research*, 1995, Volume 25, Issue 4, p. 779-789.

[MAS01] MASSE, S., VETTER, G., BOCH, P., *Non-destructive evaluation of thermal damage in cementitious materials*. European. Ceramic. VII, Key Engineering Mat., Trans. Tech. Publication, Brugge, 2001, Volume 206-213, 1907-1910.

[MOR99] MORIN, V., *Etude de la transition de solidification de matériaux par méthodes ultrasonores : application aux bétons de poudres réactives et aux gels de gélatine*. Thèse de Doctorat, Université Paris VII, 1999, p. 167.

[NON99] NONNET, E., LEQUEUX, N., BOCH, P., Elastic properties of high alumina cement castable from room temperature to 1600°C *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, Volume 19, p. 1575-1583.

[RAS97] RASHID, S., TURRILLAS, X., Hydration kinetics of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  using synchrotron energy-dispersive diffraction *Thermochimica Acta*, 1997, Volume 302, p. 25-34.

[RET85] RETTEL, A., GESSNER, W., MULLER, D., SCHELER, G., On the hydration of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  at various temperatures. *British Ceramic Transactions*, 1985, Volume 84, p. 25-28.

[RIC96] RICHARD, N., *Structures et propriétés élastiques des phases cimentières à base de monoaluminate de calcium*. Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 1996.

[SCR01] SCRIVENER, K.L., *Historical and present day applications of calcium aluminate cements*. Calcium Aluminate Cements, 2001, Ed R.J. Mangabhai & F.P. Glasser, p. 3-23.

[SCR99] SCRIVENER, K. L., CABIRON, J. L., LETOURNEUX, R., High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement, Concrete Research*, 1999, Volume 29, p. 1215-1223.

[SMI02a] SMITH, A., CHOTARD, T., GIMET-BREART, N., FARGEOT, D., Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in aluminous cement : effect of setting time and temperature on the early hydration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, Volume 22, p. 1947-1958.

[SMI02b] SMITH, A., CHOTARD, T., GIMET-BREART, N., FARGEOT, D., Ultrasonic measurements as an in-situ tool for characterising the ageing of an aluminous cement at different temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, Volume 22, p. 2261-2268.

[SOR95] SORRENTINO, D., SORRENTINO, F., GEORGE, M., *Mechanisms of hydration of calcium aluminate cements*. Materials Science of Concrete IV, Ed. J. Skalvy, The Am. Ceram. Soc., 1995, Volume 41-89.

[VIG04] VIGGIANI, G., LENOIR, N., BESUELLE, P., DI MICHIEL, M., MARELLO, S., DESRUES, J. KRETZSCHMER, M., X-ray microtomography for studying localized deformation in fine-grained geomaterials under triaxial. *Comptes Rendus Mécanique*, 2004, Volume 332, Issue 10, p. 819-826.

[WU00] WU, K., CHEN, B., YAO, W., Study on the AE characteristics of fracture process of mortar, concrete and steel-fibre-reinforced concrete beams. *Cement, Concrete Research*, 2000, Volume 30, p. 1495-1500.



## *CHAPITRE 3*



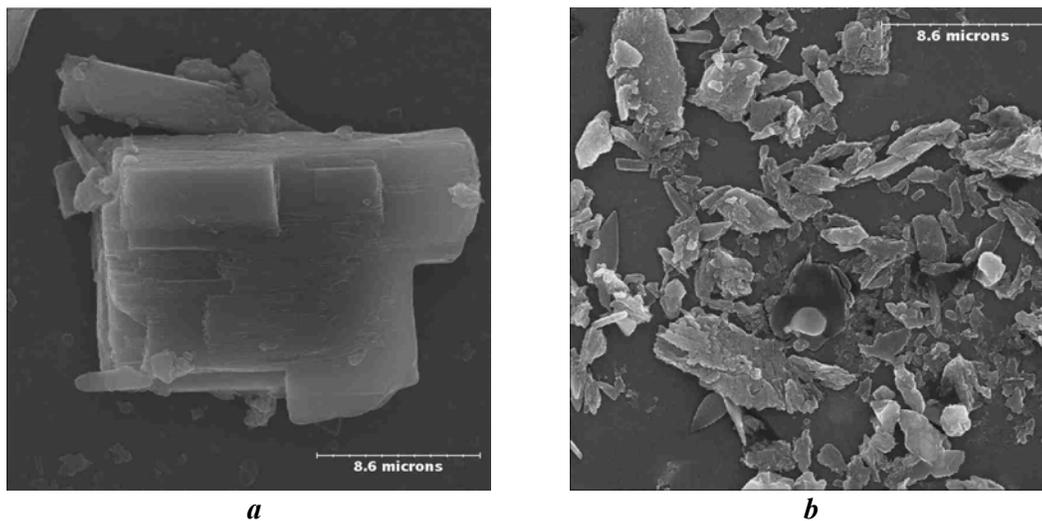
## **Chapitre 3 Application de l'émission acoustique à l'étude des mécanismes physico-chimiques impliqués dans l'hydratation du plâtre $\beta$ seul ou adjuvanté**

Le chapitre précédent a montré la corrélation existant entre les phénomènes physico-chimiques impliqués dans la prise d'un liant hydraulique (le ciment alumineux) et l'activité acoustique enregistrée lors de cette période (jeune âge). Cependant, la multiplicité et la superposition temporelle de ces mécanismes intervenant dans une période de temps relativement restreinte nous amènent à rechercher des systèmes évolutifs plus simples, en termes de composition et de comportement, afin de dissocier, de la manière la plus fiable possible, les différents mécanismes susceptibles d'être impliqués dans le processus d'hydratation.

Ce chapitre présente l'application de la technique d'émission acoustique (EA) à la caractérisation d'un système évolutif plus simple que le ciment alumineux : le plâtre. L'objectif est ici de décrire un système plus « modèle » (un seul type d'hydrate) et d'améliorer la connaissance des mécanismes physico-chimiques responsables de l'hydratation en développant une démarche scientifique adaptée, comparative, visant elle-même à séparer du mieux possible ces mécanismes afin d'en distinguer les signaux acoustiques associés.

### 3.1 Présentation du matériau

Le plâtre est un matériau utilisé depuis la plus haute Antiquité, d'abord comme enduit mural et de sol (8<sup>ème</sup> millénaire avant J. C. en Turquie), puis en tant que matériau de moulage (6<sup>ème</sup> millénaire avant J. C. à Jéricho) ou encore pour le recouvrement de la grande pyramide de Gizeh par un stuc constitué de couches successives de plâtre, de chaux et de poudre de marbre. D'autres applications sont citées dans la Rome Antique (stuc sous sa forme actuelle, à savoir un mélange de plâtre, de poudre de marbre et d'un colorant) et ce matériau est utilisé en construction depuis le 1<sup>er</sup> siècle de notre ère. Le plâtre désigne à la fois le matériau de construction et la poudre qui permet de l'obtenir. La matière première, le gypse, est un sulfate de calcium dihydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Les sulfates de calcium industriels proviennent de la déshydratation partielle ou totale du gypse. Les formes obtenues dépendent des conditions de température et de pression de vapeur d'eau sous lesquelles est réalisée la déshydratation. En particulier, après cuisson entre 110 et 140°C, selon que celle-ci est effectuée à pression atmosphérique ou en autoclave, le produit de déshydratation est l'hémihydrate,  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta$  ou  $\alpha$ , le premier étant plus poreux que le second. Ces deux formes sont communément appelées "plâtre  $\beta$ " et "plâtre  $\alpha$ " (Figure 3.1).



**Figure 3.1 : Micrographies effectuées au MEB montrant les différentes morphologies de l'hémihydrate : a) plâtre  $\alpha$  , b) plâtre  $\beta$ .**

La première variété est utilisée pour la construction tandis que la seconde trouve des applications dans le moulage. Un tableau qui résume toutes les formes des sulfates de calcium obtenues dans différentes conditions de température est présenté dans l'annexe II.

Lors de la mise en œuvre, au contact de l'eau (opération de gâchage), ces formes semi-hydratées se convertissent en gypse.

Dans le cas présent, nous nous sommes intéressés au suivi par émission acoustique de la prise de l'hémihydrate  $\beta$  (que nous appellerons par la suite " plâtre  $\beta$ "), seul ou en présence d'adjuvants retardateurs de prise. Des travaux plus ou moins récents ont en effet examiné d'un point de vue cinétique et morphologique les effets des adjuvants <sup>[AMA85]</sup> <sup>[BAD99]</sup>. E. Badens et al. ont étudié la prise du plâtre  $\beta$  en présence de différents acides carboxyliques : l'acide adipique, l'acide tartrique, l'acide malique et l'acide citrique.

A partir du suivi de l'évolution de la conductivité en solution (mélanges avec un rapport massique eau sur plâtre égal à 20) ces auteurs constatent que les acides adipique et tartrique ne modifient pas les temps de prise par rapport au plâtre  $\beta$  non adjuvanté.

En revanche, les acides malique et citrique retardent la prise. Ils modifient également les formes des cristaux : alors que les cristaux de gypse sont de forme aciculaire pour un plâtre non adjuvanté, ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes en présence des deux acides retardateurs de prise.

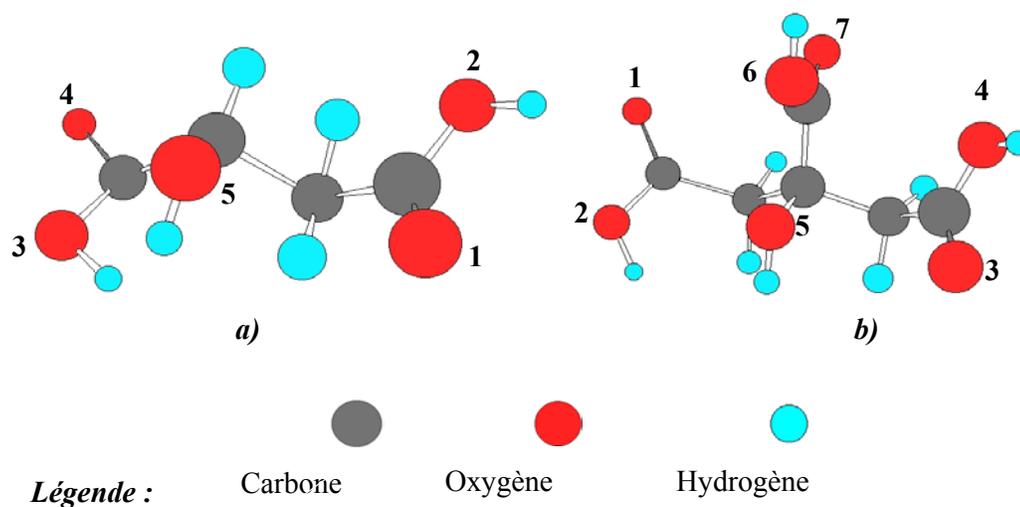
Cette augmentation du temps de prise et la modification morphologique constatée ont été respectivement attribuées à l'adsorption des acides à la surface du gypse au moment de sa nucléation ou de sa croissance.

Au-delà du simple examen visuel des morphologies des différents plâtres et du suivi de la conductivité en solution, nous avons voulu examiner dans quelle mesure l'émission acoustique était sensible aux phénomènes d'adsorption surfacique.

Pour cela, nous étudions par cette technique la prise d'un plâtre  $\beta$  seul ou adjuvanté avec les acides malique et citrique. Après une description des matières premières et des conditions expérimentales mises en œuvre, nous présenterons les résultats d'émission acoustique et nous concentrons notre discussion sur la comparaison de ces mesures avec les données de conductivité électrique obtenues sur les mêmes mélanges.

## 3.2 Approche expérimentale

Dans deux béchers contenant chacun 50 g de plâtre  $\beta$  (MOLDA 3 Normal, British Plaster Board Formula) sont versés 1 litre d'eau distillée, contenant éventuellement 0.005 mol.l<sup>-1</sup> d'acide malique, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> (PROLABO 99%), ou d'acide citrique, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (ALDRICH 99%). Les expériences sont réalisées à 20°C. D'après la littérature [BAD99], cette concentration est suffisante pour induire des modifications de temps de prise et morphologiques. La figure 3.2 montre les représentations tridimensionnelles des deux acides. L'acide malique est porteur de deux fonctions acide et d'un groupement hydroxyde. L'acide citrique présente trois fonctions acide et un groupement hydroxyde. Dans les domaines de pH où nous travaillons (voisin de 6), les fonctions acides sont ionisées car les constantes d'acidité sont respectivement égales à 2.8, 4.2 et 4.7 pour l'acide citrique, 3.1 et 4.46 pour l'acide malique [DOU83]. Les distances entre les atomes d'oxygène dans les positions repérées sur la figure 3.2 sont données dans le tableau 3.1 [BAD99]. Ces distances ont été calculées en faisant l'hypothèse que les fonctions acide sont ionisées en carboxylates. Enfin, la littérature de chimie analytique indique que l'acide citrique peut complexer en solution les ions calcium [DOU83].

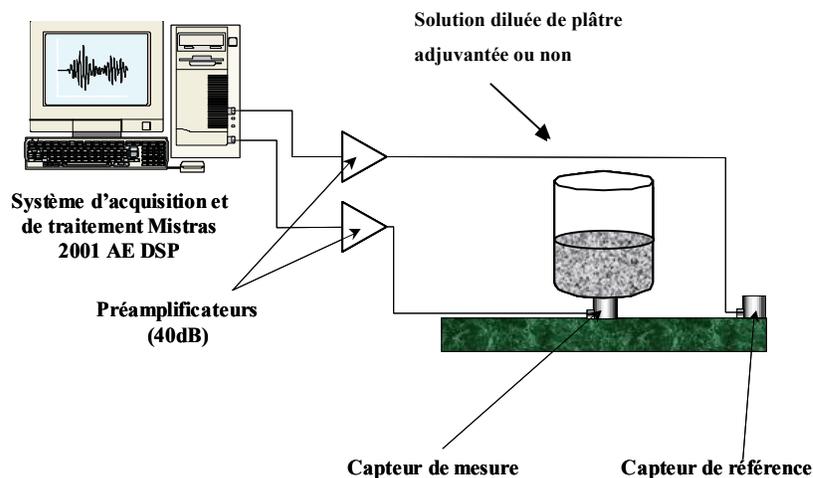


**Figure 3.2 :** Représentation 3D des molécules d'acides carboxyliques utilisées dans l'étude : a) acide malique, b) acide citrique.

Molécule	Distance entre 2 atomes d'oxygène
Acide malique	Distance (oxygène n°2 – oxygène n°4) = 5.0 Å
	Distance (oxygène n°1 – oxygène n°3) = 5.2 Å
Acide citrique	Distance (oxygène n°7 – oxygène n°1) = 4.0 Å
	Distance (oxygène n°7 – oxygène n°4) = 4.0 Å
	Distance (oxygène n°6 – oxygène n°2) = 4.0 Å

**Tableau 3.1** Distance entre les atomes d'oxygène des groupements carboxylates des différents adjuvants <sup>[BAD99]</sup>.

L'un des béchers a été utilisé pour suivre la conductivité en fonction du temps (l'appareil utilisé est un conductimètre à microprocesseur LF 538 avec une cellule de conductivité standard est de type TetraCon 325). L'autre bécher est destiné à la caractérisation par émission acoustique. Dans les deux cas (mesure de conductivité et émission acoustique), aucune agitation magnétique n'a été mise en œuvre car elle est génératrice de bruit en émission acoustique. Le montage expérimental est sensiblement le même que celui mis en œuvre pour la caractérisation du ciment (Figure 3.3).



**Figure 3.3 :** Représentation schématique du montage expérimental d'EA spécifique au suivi de l'hydratation du plâtre  $\beta$  en milieu dilué.

La différence majeure réside dans le fait que la position du capteur de mesure est différente, ce dernier se trouvant couplé sur la face extérieure du fond du bécher. Plusieurs tests d'émission acoustique ont été effectués sur chacun des systèmes étudiés. Tous les résultats sont présentés dans l'annexe III.

Des observations par microscopie électronique à balayage (HITACH SC 2500 et STEREOSCAN 260 de Leica-Cambridge Instruments, équipé d'un détecteur PGT Prism) ont été réalisées sur le matériau durci. Le solide récupéré est séché pendant une heure dans une étuve à 110 °C. Les échantillons sous forme de poudre et/ou de massifs ont été d'abord collés sur des porte-échantillons et ensuite recouverts par pulvérisation sous vide d'une fine couche d'or-palladium. Ce film a le rôle d'assurer la conductivité électronique lorsque les échantillons sont soumis au bombardement du faisceau d'électrons. La tension du travail utilisée est comprise entre 15 et 30 kV.

### **3.3 Résultats et interprétations**

#### **3.3.1 Hydratation du plâtre $\beta$**

La figure 3.4 présente pour le plâtre  $\beta$  l'évolution de la conductivité en fonction du temps. L'interprétation de cette évolution a déjà été explicitée dans la littérature <sup>[AMA86]</sup>. Nous reprenons ici les éléments essentiels à la compréhension des variations constatées. La conductivité augmente rapidement dans les 5 premières minutes et atteint une valeur voisine de  $5.7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (zone 1, Figure 3.4). Cette augmentation correspond à la dissolution seule du plâtre  $\beta$  où peu de matière solide est concernée – peu de variation du volume des grains d'hémihydrate – mais où la concentration des ions évolue énormément pour atteindre la sursaturation par rapport au gypse. Rappelons que, à 20°C, les produits de solubilité respectifs du gypse et de l'hémihydrate  $\beta$  sont égaux à  $2.57\cdot 10^{-5}$  et  $1.36\cdot 10^{-4}$ . Les sursaturations par rapport au gypse, d'une part, et par rapport au plâtre, d'autre part, sont définies comme le produit des activités des ions calcium et sulfate divisé par le produit de solubilité du gypse ou du plâtre. Nous les noterons  $\beta_{\text{gypse}}$  et  $\beta_{\text{plâtre}}$ . Dans le cas d'une solution sursaturée par rapport au gypse, la valeur de  $\beta_{\text{gypse}}$  qu'il faudrait atteindre pour observer une germination instantanée à 20°C serait égale à 17 <sup>[AMA86], [AMA88]</sup>. Au cours de l'hydratation de plâtre, ces auteurs observent la germination du gypse pour  $\beta_{\text{gypse}} = 4.65$ , parce qu'il existe une germination hétérogène du gypse sur les cristaux de plâtre. A noter que pour cette valeur de  $\beta_{\text{gypse}}$ , la valeur de  $\beta_{\text{plâtre}}$  est égale à 0.88.

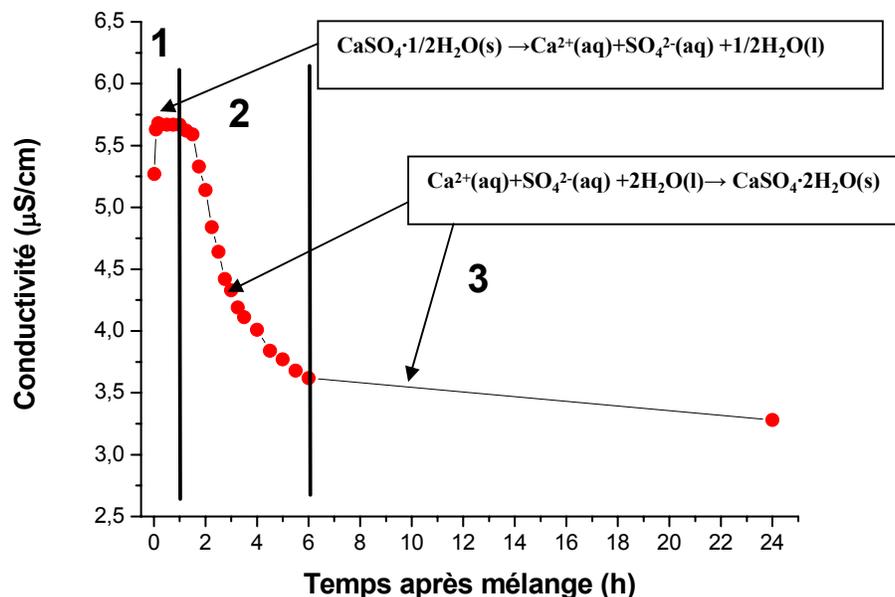
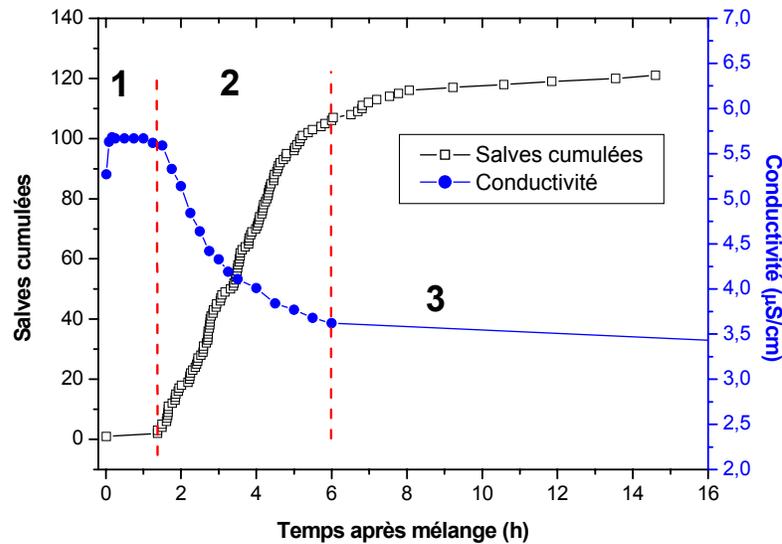


Figure 3.4 : Variation de la conductivité électrique en fonction du temps pour une solution diluée de plâtre  $\beta$  pur.

Une fois que les premiers cristaux de gypse sont apparus, la dissolution du plâtre et la croissance du gypse interviennent simultanément. La concentration en solution évolue peu, ce qui est en accord avec la faible variation de conductivité constatée jusqu'à 1.5 h ; elle passe en effet, dans la zone 1, de 5.7 à 5.6  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Figure 3.4). Pour satisfaire la croissance des cristaux de gypse, la dissolution du plâtre va augmenter et les ions ainsi libérés sont consommés par le gypse.

Cela se traduit par une chute significative de la conductivité pour atteindre une valeur voisine de 3.6  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  au bout de 6 h (zone 2, Figure 3.4). Enfin, lorsque tout le plâtre est consommé, la concentration en solution tend vers la solubilité du gypse. En d'autres termes, il se forme du gypse à partir de la sursaturation résiduelle par rapport au gypse. Corrélativement, la conductivité diminue très peu jusqu'à 24 h (zone 3, Figure 3.4).

Sur la figure 3.5 sont représentées les variations de l'activité acoustique cumulée (nombre de salves) lors de l'essai, couplées aux mesures de conductivité électrique enregistrées simultanément pour le même plâtre et dans les mêmes conditions d'expérimentation.



**Figure 3.5 : Evolutions de l'activité acoustique et de la conductivité électrique pour une solution diluée de plâtre  $\beta$  seul.**

Sur la courbe correspondant à la variation du nombre de salves cumulées en fonction du temps, nous constatons l'existence des mêmes trois étapes précédemment observées dans les mesures de conductivité. Dans la zone 1 (entre 0 et 1.5 h), l'activité acoustique est très faible, voire inexistante.

Deux hypothèses peuvent être ici proposées :

1. L'activité acoustique associée aux phénomènes de dissolution du plâtre et de nucléation hétérogène des premiers cristaux de gypse a un niveau en amplitude trop faible pour être détecté par la chaîne d'acquisition et les signaux sont noyés dans le bruit de fond.
2. Ce processus relâche suffisamment d'énergie, sous forme mécanique, pour être capté, mais le milieu liquide atténue fortement les signaux et ces derniers ne sont pas enregistrés.

Dans le cadre de nos essais, il est très difficile de choisir entre l'une ou l'autre des hypothèses énoncées. Toutefois, il est important de considérer l'existence d'une fonction de transfert importante (mécanique, électronique) dans la chaîne de mesure entre le processus initial et le signal acquis.

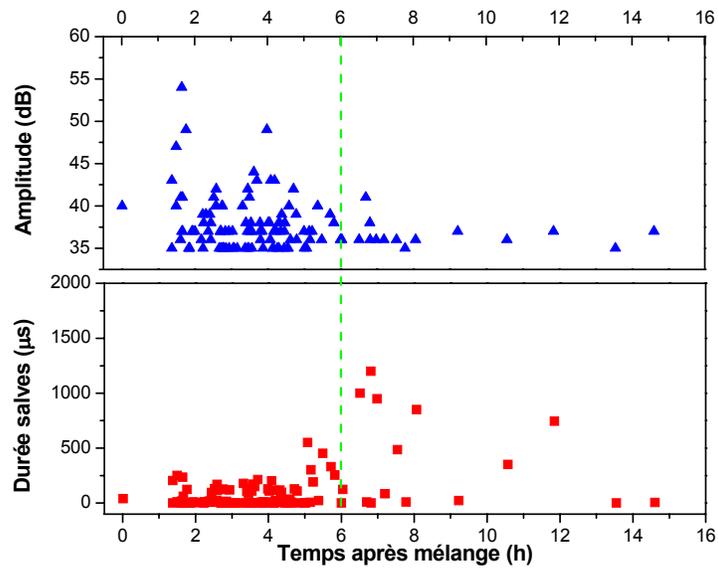
A partir de la zone 2, nous remarquons d'abord une forte augmentation de l'activité acoustique illustrée par un taux de comptage  $\frac{\partial(\text{nb de salves})}{\partial t}$  élevé, égal à 27.7 salves·h<sup>-1</sup> (Tableau 3.2). Cette brusque variation est concomitante à une diminution significative de la conductivité électrique de la solution, diminution interprétée comme le résultat d'une cristallisation importante du gypse jusqu'à ce qu'il n'existe plus d'hémihydrate pour se dissoudre. Cette observation est très importante car le taux de comptage semble étroitement corrélé à la formation des germes puis des cristaux de gypse dans la solution. Au bout d'environ 4.16 h, une moindre variation simultanée des deux paramètres (nombre de salves et conductivité) a été observée (Tableau 3.2). Cela peut correspondre à la cristallisation du gypse à partir de la sursaturation résiduelle.

	de 0.16h à 1.5h	de 1.5h à 4.16h	de 4.16h à 6h	après 6h
$\frac{\partial(\text{Nb salves})}{\partial t}$ (h <sup>-1</sup> )	0.63	27.7	6.4	0.7
$\frac{\partial\sigma}{\partial t}$ (μS·cm <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0	0.59	0.16	0.02

**Tableau 3.2 : Récapitulatif chronologique des taux de variation des salves et de la conductivité électrique mesurés pour une solution diluée de plâtre  $\beta$  seul.**

Dans la zone 2 et au-delà, la formation du gypse devient plus importante, sa cristallisation s'amplifie et plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de l'émission acoustique dans la solution. Les contacts effectifs (chocs impulsions) entre les différents cristaux dans la solution sont potentiellement source d'EA. Au fur et à mesure que la formation du gypse (cristallisation et croissance) se poursuit, phénomène illustré par la chute de la conductivité électrique, la probabilité de contact entre cristaux augmente. Il se peut que la nature même de ces contacts évolue avec le temps.

Pour vérifier cette supposition, une étude plus approfondie des signaux d'EA enregistrés à différents temps de l'essai a été réalisée. Un traitement en amplitude et durée des salves en fonction du temps est présenté dans la figure 3.6.

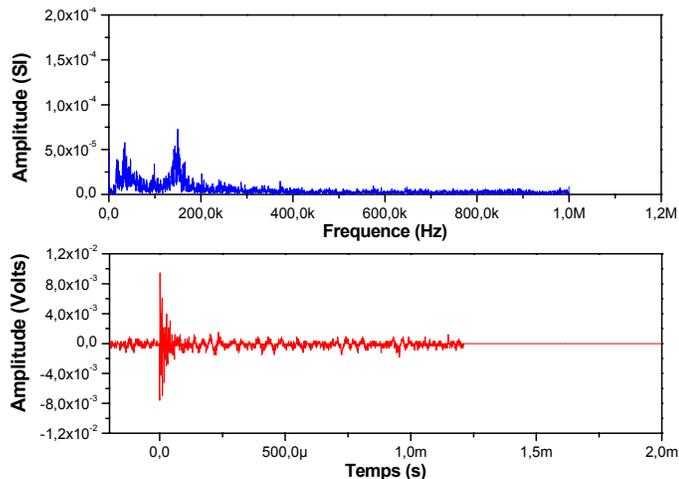


**Figure .6 : Evolution chronologique de la durée et de l'amplitude des signaux d'EA enregistrés pour une solution diluée de plâtre  $\beta$  seul.**

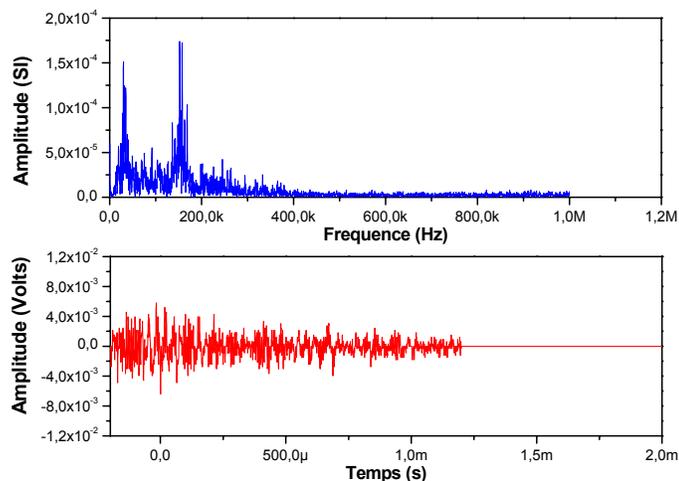
Sur cette figure nous observons une différence dans les valeurs de ces deux paramètres avant et après 6 h. En effet, nous remarquons que les amplitudes des signaux situés avant cette limite sont plutôt supérieures à celles des salves enregistrées après. Une remarque similaire peut être faite concernant les durées des salves avec cette fois-ci, pour les signaux postérieurs à 6 h, une durée plutôt supérieure à ceux antérieurs à cette même limite. La synthèse de ces observations permet d'identifier deux populations distinctes de signaux :

- signaux courts de grande amplitude présents surtout avant 6 h ;
- signaux longs de faible amplitude présents plutôt après 6 h.

Une simple observation des signaux typiques enregistrés dans les deux premières heures et aux alentours de 6 h vient confirmer cette analyse (*Figure 3.7*) et étayer le fait que les deux types de contacts (chocs et frottements) sont présents lors de la précipitation et de la croissance des hydrates en solution.



*a*



*b*

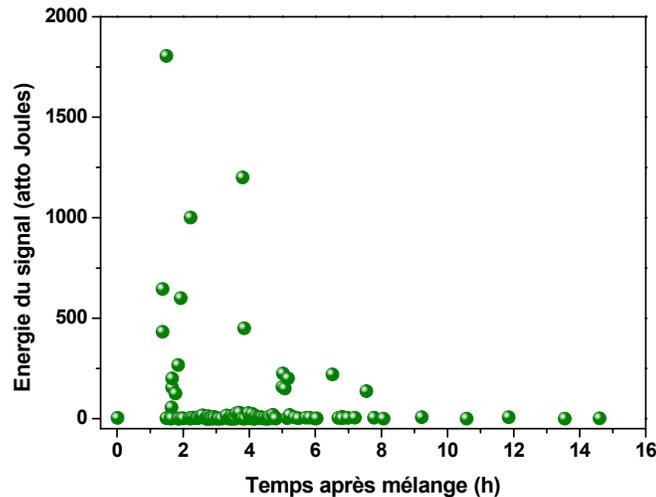
**Figure 3.7 : Signaux temporels et spectres de fréquence associés à deux salves enregistrées pour une solution diluée de plâtre  $\beta$  seul à des temps différents : a) 1.75 h, b) 7.16 h.**

L'analyse des spectres de fréquence fournit également des informations intéressantes. Pour la salve enregistrée avant 6 h (Figure 3.7a), nous observons deux pics principaux situés à 35 kHz et 150 kHz. Ces mêmes pics sont également présents dans le spectre associé à la salve enregistrée après 6 h (Figure 3.7b), avec un niveau d'amplitude supérieur. Le pic situé à 35 kHz peut s'interpréter par la présence du milieu liquide qui agit

comme un filtre passe-bas pour les signaux. Il est important de noter que la valeur de 150 kHz correspond la fréquence caractéristique de résonance du capteur. Enfin, pour la salve postérieure à 6 h, nous observons la présence d'un certain nombre de composantes à plus hautes fréquences (entre 200 kHz et 400 kHz). L'interprétation complète de ces composantes de plus haute fréquence reste assez difficile à ce jour.

Nous avons également présenté l'évolution de l'énergie absolue des signaux en fonction du temps (Figure 3.8). Cette énergie représente l'énergie du signal enregistré, calculée avec la formule :  $E = \int V^2 dt$  (où V est l'amplitude en volts). Elle est influencée par les différentes fonctions de transfert mais reste toutefois proportionnelle à l'énergie du mécanisme source étudié.

Cette représentation complète celles de l'amplitude et de la durée des salves en fonction du temps afin de confirmer l'existence des deux mécanismes distincts potentiellement source d'ondes acoustiques (chocs impulsionsnels et frottements inter-cristaux lors de la croissance) en s'appuyant sur l'hypothèse déjà énoncée au chapitre II qui postule que les activités acoustiques associées à un même mécanisme ont les mêmes caractéristiques (amplitude, durée et énergie).



**Figure 3.8 : Evolution de l'énergie des signaux en fonction du temps pour une solution diluée de plâtre  $\beta$  seul.**

Sur cette figure nous observons une nouvelle fois trois étapes successives :

- Période 1 (de 1.16 h à environ 2 h) : les premières salves enregistrées sont caractérisées par un niveau d'énergie important (jusqu'à 1600 attoJ).
- Période 2 (de 2 h à 6 h) : l'énergie des signaux diminue considérablement avec toutefois quelques salves possédant encore un niveau d'énergie comparable à celui des salves de la période 1.
- Période 3 (après 6 h) : le niveau d'énergie des signaux a fortement diminué et reste à des valeurs très inférieures à celles observées dans les deux premières étapes.

L'analyse des niveaux d'énergie montre une étroite corrélation de ces derniers avec l'évolution de l'amplitude des signaux. Ceci est tout à fait en accord avec le calcul de l'énergie qui met en évidence la contribution majoritaire du terme en amplitude ( $V^2$ ).

L'analyse des signaux d'émission acoustique tend donc à démontrer la coexistence de deux mécanismes énergétiquement différents lors de l'hydratation du plâtre :

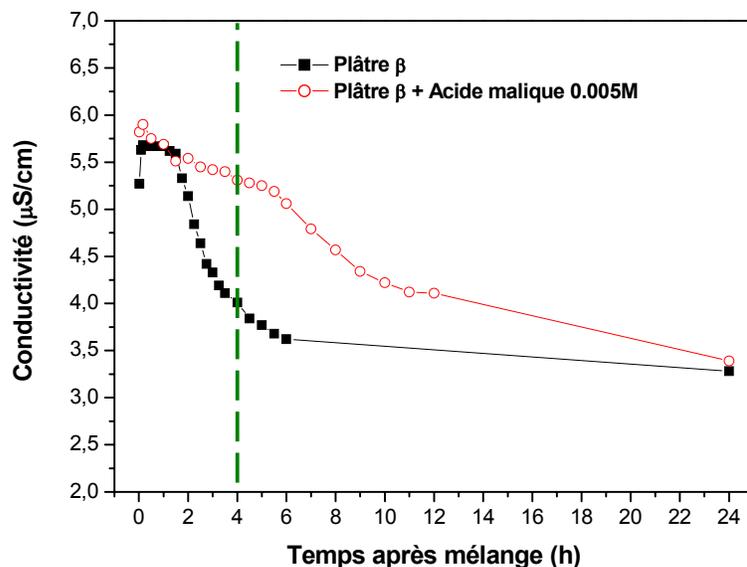
- La précipitation des cristaux associée à un mécanisme de chocs impulsifs, produisant des signaux de forte amplitude et de durée limitée.
- La croissance des cristaux associée à un mécanisme de frottement mutuel et qui est à l'origine de salves d'amplitude plus réduite mais de durée plus longue.

L'analyse chronologique de la figure 3.8 montre également que ces mécanismes ne sont dissociés dans le temps que pour les périodes extrêmes (début (étape 1) et fin (étape 3)) alors qu'ils se produisent de manière concomitante lors de l'étape 2.

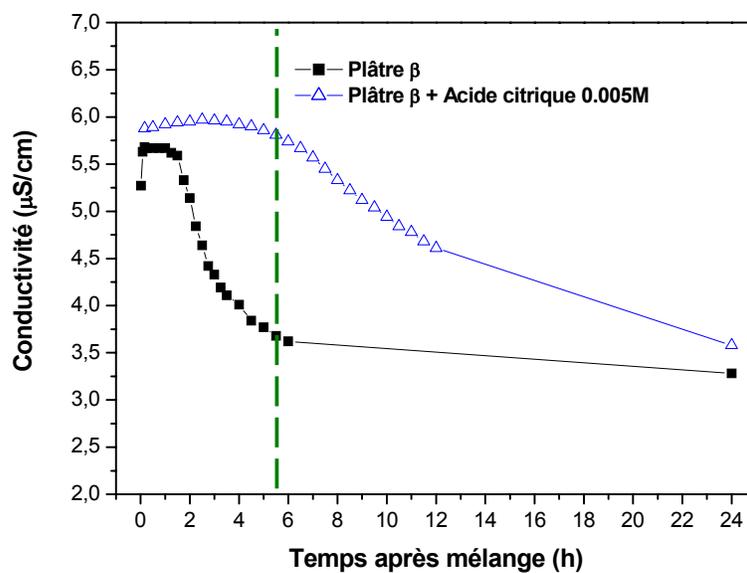
Après cette caractérisation du plâtre seul, nous allons nous intéresser aux modifications de la cinétique d'hydratation dues à l'adjonction de retardateurs de prise et à la caractérisation par EA.

### **3.3.2 Hydratation du plâtre $\beta$ en présence d'adjuvants retardateurs de prise**

La figure 3.9 présente la comparaison des courbes de conductivité électrique pour le plâtre  $\beta$  seul et adjuvanté avec les acides citrique et malique.



a

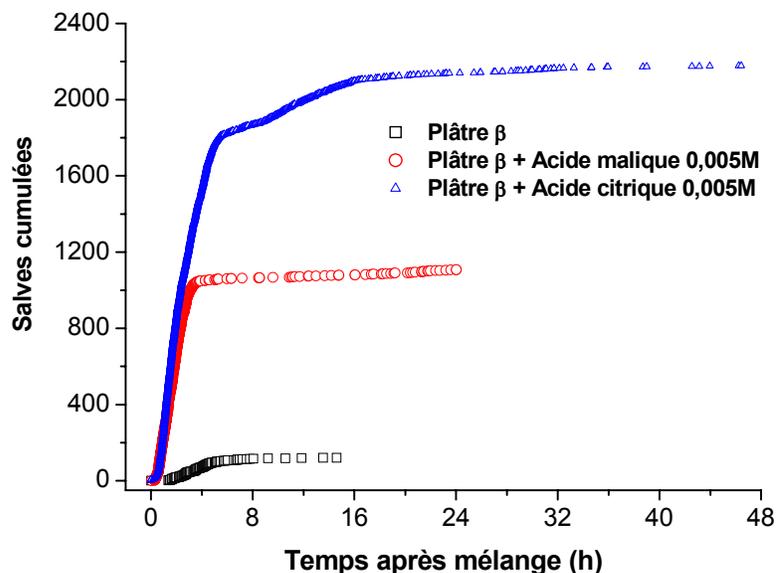


b

Figure 3.9 : Variation de la conductivité électrique du plâtre  $\beta$  seul et adjuvanté avec de l'acide malique (a) ou de l'acide citrique (b).

Sur ces figures nous remarquons l'effet retardateur de ces deux acides ; en effet la chute significative de conductivité est obtenue après 4 h ou 5.75 h pour le plâtre adjuvanté respectivement avec l'acide malique ou citrique, alors que cette même chute intervient après seulement 1.5 h pour le plâtre non adjuvanté.

La figure 3.10 présente l'évolution de l'activité acoustique pour ces trois situations. Nous constatons que les niveaux cumulés sont beaucoup plus importants pour les plâtres adjuvantés.



**Figure 3.10 : Comparaison des activités acoustiques cumulées en fonction du temps pour les solutions de plâtre  $\beta$  seul et adjuvanté.**

A titre d'illustration, au bout de 12 h après le mélange, nous obtenons respectivement 100, 1100 et environ 2000 salves cumulées pour le plâtre seul, adjuvanté avec de l'acide malique ou de l'acide citrique. La figure 3.11 présente un agrandissement des abscisses de la figure 3.10. Deux autres observations intéressantes peuvent être extraites de cette figure. Tout d'abord, nous remarquons une différence notable concernant les taux de comptage respectifs de ces trois solutions lors de la première augmentation des salves. Si nous fixons une limite de temps arbitraire, par exemple 2.5 h, nous obtenons respectivement 22, 434 et 565 salves·h<sup>-1</sup> pour le plâtre seul, adjuvanté avec de l'acide malique ou de l'acide citrique. Ces écarts importants marquent probablement une différence au niveau des mécanismes impliqués dans la réaction chimique qui se traduit également par une différenciation des sources d'émission acoustique.

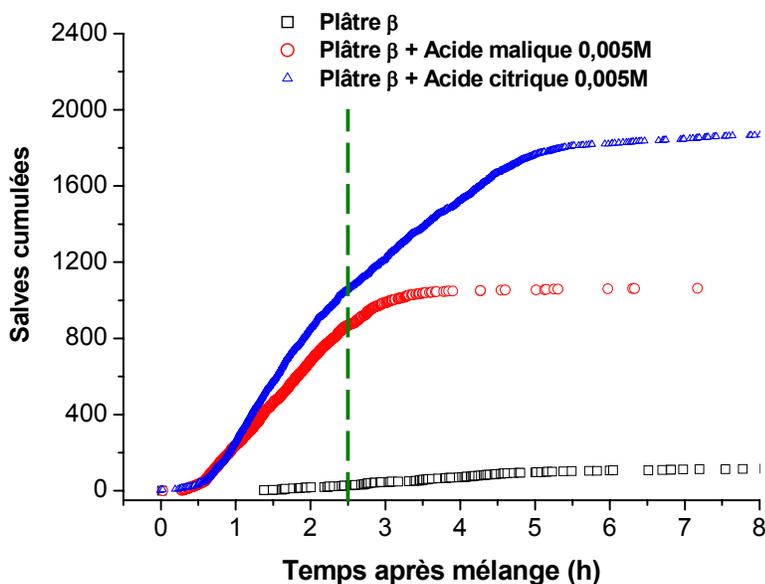


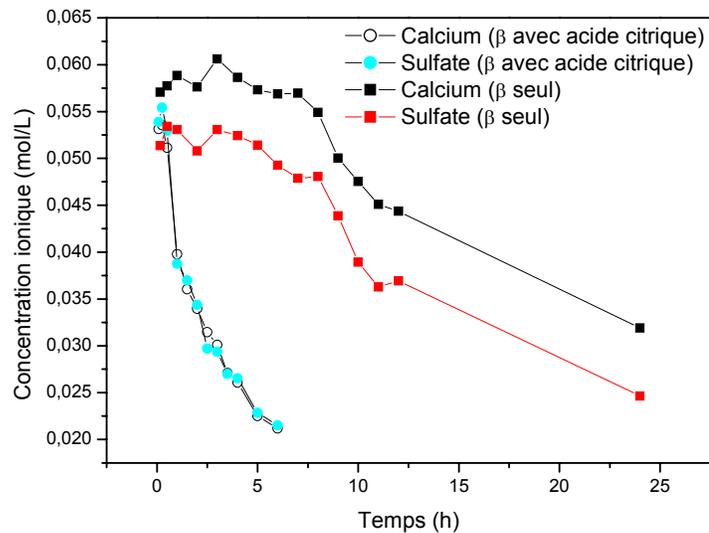
Figure 3.11 : Comparaison des activités acoustiques cumulées en fonction du temps pour les solutions de plâtre  $\beta$  seul et adjuvanté (agrandissement de la figure 3.10).

En second lieu, le démarrage de l'activité acoustique pour les solutions adjuvantées est très rapide (dans les premières minutes) alors que celle du plâtre seul n'est effective qu'après environ 1.5 h.

Nous avons montré précédemment que la phase de dissolution de l'hémihydrate ne génère pas d'émission acoustique. Si nous confrontons ce résultat avec ceux obtenus dans les solutions adjuvantées en prenant en compte le caractère retardateur des adjuvants, nous pouvons penser que l'activité acoustique enregistrée en début d'essai est vraisemblablement reliée à d'autres phénomènes physico-chimiques intervenant très prématurément dans la solution diluée adjuvantée. Le caractère retardateur des acides malique et citrique sur la prise du plâtre a déjà été étudié dans la littérature [AMA85], [BAD99]. Le mécanisme le plus probable à l'origine de cet effet est l'adsorption de l'additif à la surface des germes de gypse. Il convient néanmoins de distinguer le cas de l'acide citrique de celui de l'acide malique.

D'après Badens et al., la distance entre deux atomes d'oxygène de deux groupements carboxylates de l'acide citrique est égale à 4.0 Å (Tableau 3.1). Cette valeur autorise l'adsorption de cette molécule sur les faces (120) et ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) du gypse car la distance entre les atomes de calcium sur ces deux faces est exactement égale à 4.0 Å. Le citrate serait ainsi un agent chélatant du calcium. Cette hypothèse n'est pas en contradiction à ce

que nous savons sur le pouvoir complexant en solution du calcium par l'acide citrique, même si la situation est différente ici puisqu'il s'agit de formation de "complexes" à la surface d'un solide. Les ions calcium, issus de la dissolution de l'hémihydrate, peuvent également former en solution des complexes avec le citrate. La figure 3.12 permet en effet de comparer les concentrations en ions calcium et sulfate en solution pour le plâtre seul et le plâtre adjuvanté avec de l'acide citrique.

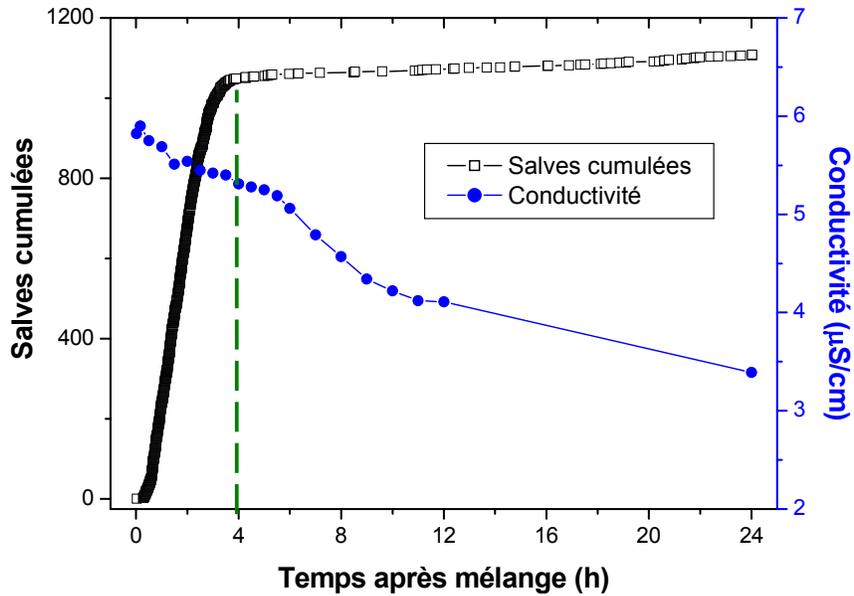


**Figure 3.12 : Concentration en ions calcium et sulfate en solution pour le plâtre seul et le plâtre adjuvanté avec de l'acide citrique.**

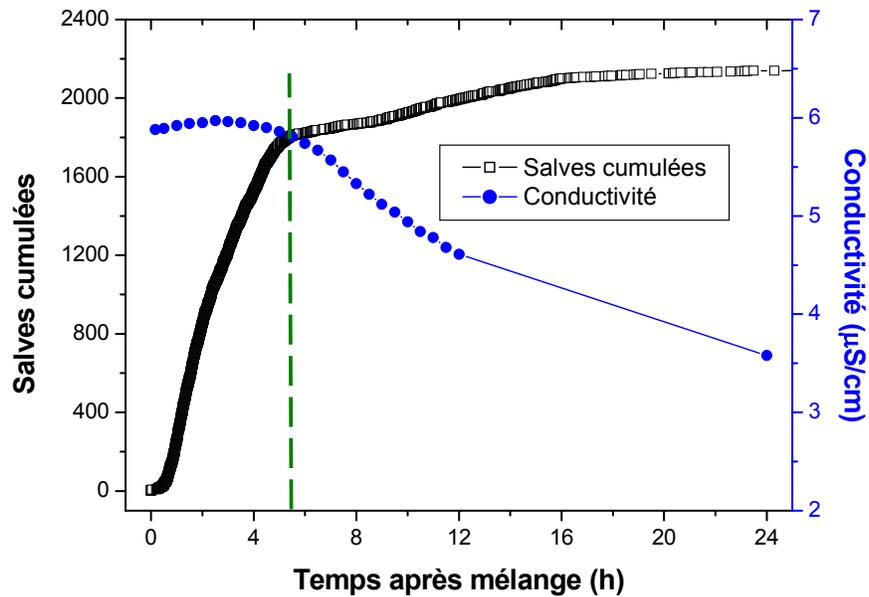
Il s'agit des valeurs mesurées sur les solutions extraites par centrifugation à différentes échéances. En l'absence de l'adjuvant, les concentrations en ions calcium et en sulfate sont peu différentes alors que la concentration en calcium est beaucoup plus élevée que celle en sulfate en présence de l'acide citrique. La compétition entre la formation en solution de complexes entre le calcium et le citrate, la dissolution de l'hémihydrate et la modification des équilibres du fait de la germination du gypse peuvent être à l'origine de cette différence et constituer une raison supplémentaire du retard de prise constaté dans le plâtre adjuvanté. Ces hypothèses restent qualitatives et des calculs approfondis, basés sur une approche de type "chimie des solutions" et une approche cinétique, auraient été nécessaires à ce stade de l'étude pour connaître plus précisément les concentrations des différentes formes sous lesquelles peut se trouver l'atome de calcium en fonction du temps.

Dans le cas de l'acide malique – ou plutôt du carboxylate associé - l'adsorption est moins aisée car les distances entre les atomes d'oxygène susceptibles de chélater le calcium sont trop grandes. Néanmoins, nous pouvons imaginer une adsorption de l'acide malique à la surface du gypse via des liaisons hydrogène qui impliqueraient les fonctions carboxylate et les fonctions hydroxyde, d'une part, les atomes d'oxygène, de sulfate et les molécules d'eau du gypse, d'autre part. Il est important de noter que les niveaux de salves cumulés atteints dans ce second cas sont moindres qu'avec le plâtre adjuvanté avec de l'acide citrique.

Le point commun que nous pouvons dégager pour ces deux adjuvants est qu'ils seraient présents à la surface des grains de gypse en cours de formation, ce qui peut modifier les énergies de surface. Cette remarque constitue un point important compte tenu de la technique de caractérisation mise en œuvre, l'EA, elle-même sensible aux phénomènes interfaciaux et à la relaxation énergétique associée qui est exprimée sous forme d'ondes mécaniques. Si maintenant nous comparons les variations de conductivité électrique et les données d'EA pour les solutions de plâtre adjuvanté (Figure 3.13 a et b), la plus forte variation d'activité acoustique se situe cette fois-ci dans la plage temporelle où la chute de conductivité électrique est la plus faible (avant 4 h pour l'acide malique et avant 5.75 h pour l'acide citrique).



a



b

Figure 3.13 : Evolutions de l'activité acoustique et de la conductivité électrique pour une solution diluée de plâtre  $\beta$  adjuvantée avec de l'acide malique (a) et avec de l'acide citrique (b).

Le tableau 3.3 indique les variations relatives des deux paramètres associés (le nombre de salves et la conductivité) aux périodes temporelles correspondantes.

		Taux de comptage $\frac{\partial(\text{nb salves})}{\partial t} \cdot (\text{h}^{-1})$	$\frac{\partial\sigma}{\partial t}$ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
Plâtre $\beta$ + acide malique	Avant 4 h	416	-0.10
	Après 4 h	2	-0.18
Plâtre $\beta$ + acide citrique	Avant 5.75 h	420	$\approx 0$
	Après 5.75 h	23	-0.19

**Tableau 3.3 : Récapitulatif des taux de variation des salves et de la conductivité électrique mesurés pour des solutions diluées de plâtre  $\beta$  adjuvanté.**

Ces comportements sont différents de ce qui a été observé pour le plâtre non adjuvanté. Ceci pourrait s'expliquer, comme nous l'avons vu précédemment, par une interaction entre l'adjuvant et le solide notamment sous forme d'une adsorption en surface. Cette adsorption, responsable du retard à la dissolution, se traduit par un retard dans la chute de la conductivité électrique. Ce phénomène agissant à l'interface entre le grain et la molécule d'acide, l'énergie de surface est modifiée, entraînant une dissipation locale de cette dernière qui est détectée par le capteur sous forme d'ondes mécaniques. Il faut garder à l'esprit que ces interactions se produisent à une très petite échelle (sub-micronique), et que les variations d'énergie sont très probablement d'un niveau relativement faible.

Afin de nous assurer que la chimisorption et l'adsorption physique sont actives du point de vue acoustique, nous avons mis en place deux expériences où les seuls phénomènes susceptibles de se produire sont la formation des complexes de calcium et l'adsorption physique.

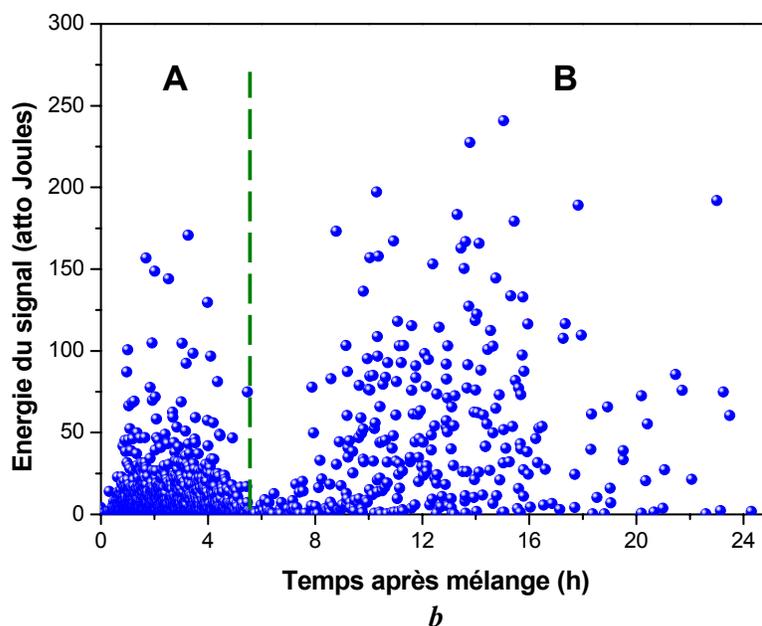
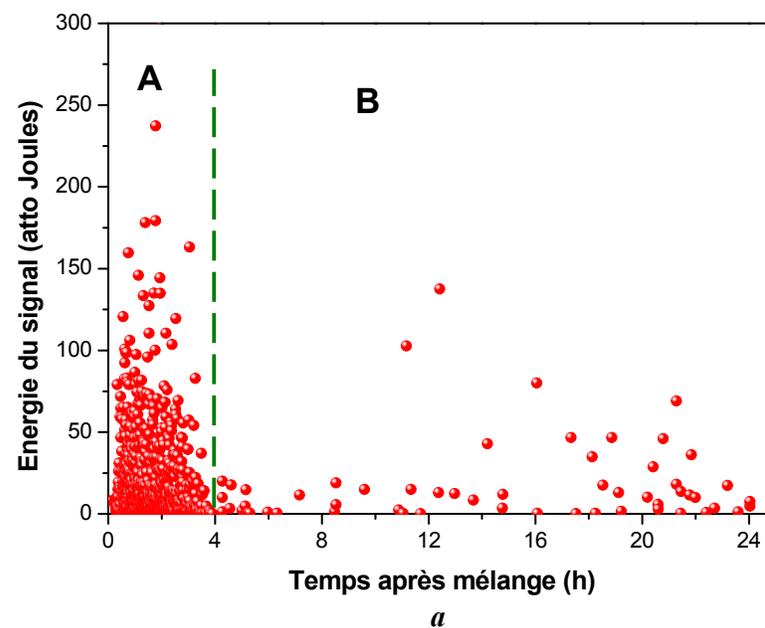
Dans un premier test, 0.025M de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) a été plongé dans une solution d'acide citrique (0.5g/l). Le dispositif expérimental d'émission acoustique est identique à celui utilisé auparavant. Au contact avec l'eau, la chlorure de calcium se dissout et les ions de calcium et de chlore résultants devient libres dans la solution. Les ions de calcium ont la capacité de former des complexes de calcium avec les molécules d'acide citrique. Les salves cumulées enregistrées en fonction du temps (4500 environ, pendant 10

min) sont présentées dans l'annexe IV (Figure 1). Nous constatons que l'activité acoustique est très intense lors des premières minutes et qu'elle s'éteint brusquement après environ 7 minutes. Comme la chimisorption est le seul phénomène présent lors de l'évolution de ce type de système, nous pouvons déduire que ce phénomène est bien actif du point de vue acoustique.

Dans le deuxième test nous avons enregistré l'activité acoustique pour une solution d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et d'acide citrique. Dans ce système le seul phénomène présent est l'adsorption de molécules d'acide citrique sur les grains d'alumine. L'activité acoustique enregistrée (environ 900 salves pendant 24 h, voir l'Annexe IV, Figure 2) confirme que le phénomène d'adsorption physique est actif du point de vue acoustique.

Au dépit de ces résultats, il reste cependant des questions ouvertes concernant par exemple le nombre de molécules adsorbées physiquement et chimiquement qui sont évidemment beaucoup plus importants que le nombre de salves enregistrées lors de l'hydratation du plâtre. Une explication possible peut être l'atténuation du milieu et la distance entre l'endroit où le phénomène se produit et le capteur.

Les figures 3.14 a et b présentent les évolutions chronologiques de l'énergie des signaux pour les deux solutions adjuvantées respectivement avec de l'acide malique et citrique.



*Figure 3.14 : Evolution de l'énergie des signaux en fonction du temps pour une solution diluée de plâtre  $\beta$  adjuvanté avec de l'acide malique (a) et avec de l'acide citrique (b).*

La première constatation concerne le niveau global de l'énergie qui est comparable pour les deux solutions. Cependant, si nous comparons ces figures à celle montrant

l'évolution de l'énergie pour le plâtre seul (Figure 3.8), nous constatons que les valeurs d'énergie pour les solutions adjuvantées (de l'ordre de la centaine d'attoJ) sont très inférieures à celles du plâtre seul (de l'ordre du millier d'attoJ dans la région la plus active). Cette observation tend à montrer que nous sommes bien en présence de phénomènes distincts (énergétiquement parlant : adsorption et précipitation) entre la configuration adjuvantée et non adjuvantée. Enfin, il est intéressant de constater que la technique d'émission acoustique permettrait la détection et l'analyse de processus tels que l'adsorption et ceci malgré la faible quantité d'énergie dissipée.

La deuxième remarque porte sur l'évolution chronologique elle-même. Dans les deux cas, nous observons une concentration de salves ayant un niveau d'énergie important en début d'essai (zone A dans la Figure 3.14). La limite temporelle constatée qui marque un changement d'évolution semble être corrélée avec le temps correspondant au changement de pente dans l'évolution de la conductivité électrique (4 h pour l'acide malique et 5.75 h pour l'acide citrique). Au-delà de cette limite, l'évolution de l'énergie des signaux pour les deux solutions adjuvantées est assez différente.

Pour la solution de plâtre adjuvantée avec l'acide malique, le niveau d'énergie des signaux diminue de manière importante après 4 h pour ensuite augmenter de manière notable (zone B dans la Figure 3.14a) sans toutefois atteindre une valeur comparable à celle de la zone A.

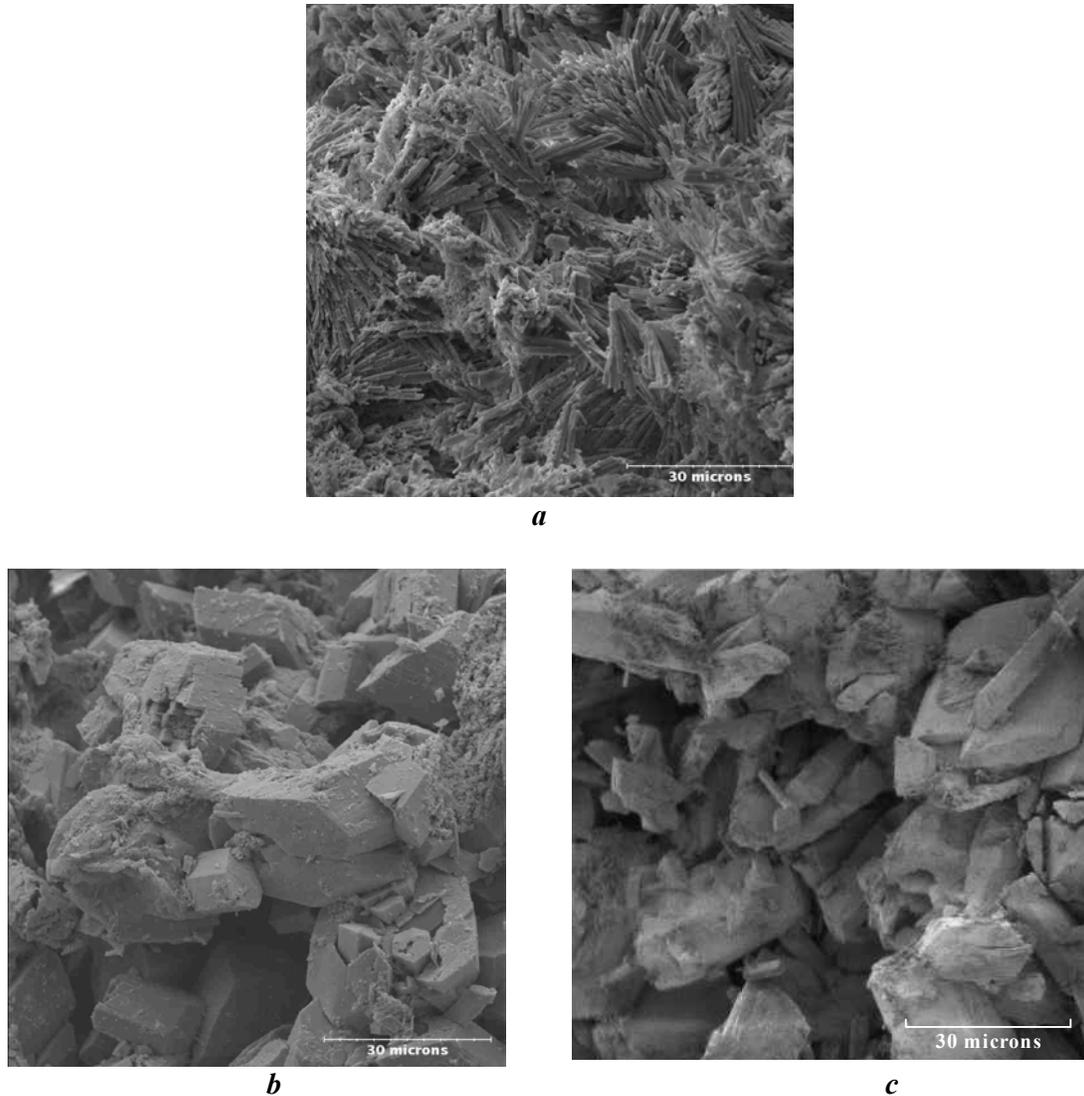
Pour la solution de plâtre adjuvantée avec l'acide citrique (Figure 3.14b), la chronologie de l'évolution de l'énergie des signaux est similaire mais cependant décalée dans le temps (la diminution intervenant après 5.75 h). La différence concerne surtout la valeur de l'énergie dans la zone B qui est caractérisée par une nouvelle augmentation et le maintien d'un niveau d'énergie supérieur à celui observé pour la zone A.

Une interprétation de ce comportement complexe pourrait être la suivante :

- Zone A : C'est la période où l'adsorption en surface des grains est particulièrement active (pour les deux solutions adjuvantées). Ce phénomène est identifiable par une activité acoustique intense d'un niveau énergétique moyen ( $\approx 200$  à  $250$  attoJ). Pendant cette période, les deux acides retardent la précipitation du gypse et la dissolution s'effectue avec une vitesse plus faible.

- Zone B : Durant cette période, les cristaux de gypse précipitent (phénomène associé à la chute concomitante de la conductivité) en générant une activité acoustique moins soutenue et caractérisée par un niveau d'énergie des salves égal ou supérieur à celui observé dans la zone A. Deux hypothèses peuvent être ici avancées :
  - (i) l'EA est toujours associée au phénomène d'adsorption en surface. Dans ces conditions, la diminution d'activité traduit une diminution de l'adsorption. En d'autres termes, la quantité d'acide disponible serait insuffisante pour recouvrir en surface tous les cristaux de gypse formés.
  - (ii) l'EA est associée à un autre phénomène tel que la formation de cristaux de gypse d'une autre morphologie que celle rencontrée dans le cas de la solution non adjuvantée. Cette hypothèse est à rapprocher des observations micrographiques faites sur le plâtre seul et sur le plâtre adjuvanté. D'un point de vue morphologique, l'effet de l'adjuvant est de modifier le faciès des cristaux de plâtre (Figure 3.15).

Tandis que le plâtre seul possède des cristaux de forme aciculaire (Figure 3.15a), les cristaux de plâtre adjuvanté (Figure 3.15b et c) développent davantage de cristaux prismatiques et de plus grande dimension. Cette différence de morphologie pourrait être à l'origine de la modification de l'activité acoustique non seulement en intensité mais également en énergie (nature des contacts différente, surface spécifique des cristaux différente).



*Figure 3.15 : Morphologies des cristaux de plâtre durcis : a) plâtre  $\beta$  seul ; b) plâtre  $\beta$  avec acide citrique ; c) plâtre  $\beta$  avec acide malique.*

### **3.4 Conclusion**

Cette étude, venant en complément de l'étude sur le ciment alumineux, a permis de caractériser de manière fine les mécanismes impliqués dans l'hydratation du plâtre, et ceci grâce à l'utilisation de la technique d'émission acoustique. Une stratégie, basée sur l'analyse des signaux acoustiques et de l'évolution de leurs paramètres caractéristiques (amplitude, durée, énergie), a conduit à l'identification de phénomènes intervenant à une échelle très petite (comme par exemple l'adsorption en surface des molécules sur des grains solides).

Tout d'abord, nous avons étudié l'hydratation du plâtre dilué (avec le rapport E / P = 20) à la fois par la technique d'émission acoustique et par des mesures de conductivité électrique. Comme pour le ciment alumineux, nous avons mis en évidence l'existence de trois périodes distinctes du point de vue acoustique. La première (0 – 1.5 h) présente une conductivité constante et une activité acoustique très faible (0.63 salves·h<sup>-1</sup>). Elle peut être associée au phénomène de dissolution du plâtre et à la nucléation hétérogène des premiers cristaux du gypse. La deuxième (entre 1.5 et 6 h) est caractérisée par une forte activité acoustique (27.7 salves·h<sup>-1</sup> jusqu'à 4.16 h et 6.4 salves·h<sup>-1</sup> au-delà) associée à une diminution importante de la conductivité électrique et nous l'avons interprétée comme le résultat d'une cristallisation massive du gypse. Dans la troisième période, au-delà de 6 h, l'activité acoustique redevient très faible (0.7 salves·h<sup>-1</sup>) et la conductivité électrique reste sensiblement constante. Une analyse globale des signaux en fonction de leurs différents paramètres a mis en évidence la présence de deux types de signaux associés à deux mécanismes distincts : des signaux courts de grande amplitude attribués à un mécanisme de chocs impulsionsnels et des signaux longs avec une amplitude réduite dus probablement à la croissance des cristaux et à leur frottement.

Pour les plâtres adjuvantés avec les acide citrique et malique, un important effet retardateur et des niveaux cumulés nettement supérieurs au plâtre seul ont été mis en évidence. De plus, l'activité acoustique est très intense même dès les premières minutes de l'expérience. Les molécules d'acides viennent s'adsorber à la surface du solide en provoquant un retard à la dissolution. Ce phénomène d'adsorption entraîne une dissipation locale d'énergie qui peut être enregistrée sous forme de signaux acoustiques. Du point de vue énergétique, nous avons constaté que les énergies sont moins élevées que dans le cas du plâtre seul. Cette différence peut être expliquée probablement par le fait que dans les deux cas les morphologies des cristaux durcis sont assez différentes : aciculaires pour le plâtre  $\beta$  seul, prismatiques et de taille plus importante dans les plâtres adjuvantés.

Ainsi, la technique d'émission acoustique démontre ici tout son potentiel de caractérisation de processus d'adsorption, qui sont par ailleurs peu énergétiques.

## Bibliographie

[AMA85] AMATHIEU, L., *Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline de plâtre pris*. Thèse Aix-Marseille, 1985, p. 195.

[AMA86] AMATHIEU, L., BOISTELLE, R., Improvement of the mechanical properties of set plasters by means of four organic additives inducing {01} faces. *Journal of Crystal Growth*, 1986, Volume 79, p. 169-177.

[AMA88] AMATHIEU, L., BOISTELLE, R., Crystallization kinetics of gypsum from dense suspension of hémihydrate in water. *Journal of crystal growth*, 1988,, vol 88, p. 183-192.

[BAD99] BADENS, E., VEESLER, S., BOISTELLE, R., Crystallization of gypsum from hemihydrate in presence of additives. *Journal of Crystal Growth*, 1999, Volumes 198-199, p. 704-709.

[DOU83] DOUGLAS D., PERRIN, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B, Organic Ligands*. Pergaton Press, Paris 1983, p. 361-716.



## *CHAPITRE 4*



## **Chapitre 4 : Etude par émission acoustique des mécanismes capillaires dans un matériau poreux**

### **4.1 Introduction**

La technique d'émission acoustique, appliquée à l'étude de systèmes évolutifs comme le ciment ou le plâtre en cours de prise, a permis de mettre en évidence la diversité des phénomènes impliqués dans ce type de processus. La plupart de ces mécanismes sont issus de modifications thermodynamiques du système visant à ramener ce dernier à l'équilibre.

La stratégie d'étude de systèmes modèles (le plâtre), développée dans le chapitre précédent, a permis de préciser la nature de certains de ces mécanismes (adsorption surfacique, précipitation des hydrates) grâce à leur identification acoustique. Cependant, d'autres mécanismes sont présents lors du processus de prise des liants hydrauliques, et notamment les phénomènes capillaires intervenant lors de l'hydratation mais aussi pendant le séchage de ces matériaux poreux par nature.

Le transfert de fluide dans les milieux poreux a été intensément étudié au cours de ces vingt dernières années. Les applications couvrent des disciplines comme la mécanique des sols en génie civil [COU02], l'étude des milieux poreux saturés dans le cadre de la prospection pétrolière [BOU86] ou bien pour le stockage de polluants [AUR97]. Des travaux récents se sont également concentrés sur la caractérisation de ce phénomène dans les ciments de construction [BAR99].

Les approches adoptées pour ces études sont principalement de nature expérimentale [BOU86], [AUR04] et placent souvent les techniques d'échographie ultrasonore au centre de la démarche de caractérisation visant à identifier les différents milieux de propagation. L'espace poreux, saturé ou non, se trouve ainsi identifié.

Ce chapitre traite de la caractérisation par émission acoustique de phénomènes capillaires au sein d'un matériau poreux que nous qualifierons de « modèle ». Cette étude a un double objectif, qualitatif et quantitatif : Le premier vise l'obtention des signatures

acoustiques des phénomènes impliqués dans le transfert de fluide dans les poreux et le séchage de ces derniers. Le deuxième concerne la corrélation entre les paramètres extraits des signaux et les caractéristiques physiques du milieu poreux ou du fluide imprégné.

L'organisation de ce chapitre est particulière puisque l'essentiel de la démarche scientifique développée et des résultats sont présentés sous la forme d'un article scientifique soumis à une revue internationale à comité de lecture. Une conclusion en français viendra conclure ce chapitre.

## **4.2 Application of the acoustic emission technique to characterise liquid transfer in a porous ceramic during drying.**

A. CEAUSESCU-ERSEN<sup>1</sup>, A. QUET<sup>1</sup>, A. SMITH<sup>1</sup>, T. CHOTARD<sup>1/2</sup>

<sup>1</sup> Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH, EA 3178) Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 47 à 73 Avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex (France).

<sup>2</sup> Institut Universitaire de Technologie, Département Génie Mécanique et Productique, 2 allée André Maurois, 87065 Limoges Cedex ( France).

### **Abstract**

In this paper, some aspects of the characterisation of liquid transfer during drying process of a porous ceramic by acoustic emission (AE) technique are presented and discussed. Results are compared with the general theory of drying and a recent approach dealing with thermodynamic modelling based on capillary stresses and hygromechanical coupling. The sensitivity of the acoustic emission technique to the energy release processes acting during liquid transfer in a porous material (sorption and desorption) has been emphasised. Based on the experiments, the relationship between the AE characteristics recorded during the tests and the different mechanisms, which take place during drying process, was underlined. Information deduced from AE measurements associated with other data obtained from weight-loss measurements enable to propose a qualitative description of drying chronology. The results show that this new application of the AE technique could be considered as a valuable tool to study the liquid transfer in a porous material.

**Keywords** : Drying (A), Porous ceramic (D), Acoustic emission (C).

## **1 Introduction**

Drying in ceramic processes, removal of water in clays or consumption of water through hydration of cementitious materials, are situations where liquid transport processes in porous media are involved [BEN00], [BRE91], [HAN99], [NIE97], [SCH97]. Understanding how liquid flows through a porous body is an issue that has been studied academically in many different fields : soil mechanics [WEI99], saturated porous media for oil prospecting [BOU90] or storage of polluting agents [AUR97], [GOS99], [MIR02]. Recent work concerns the characterisation of transfer moisture in building materials [BAR99], [BAZ82], [BIS01], [BIS02], [HAN03], [SHI03]. The experimental approaches that have been developed are mostly based on ultrasonic techniques [AUR89], [BOU86]. In the present case, we have applied acoustic emission (AE). Indeed, this technique is sensitive to energy release phenomena that induce propagation of elastic waves in a material submitted, for example, to stresses. Example are on flaw formation and failure in structural materials submitted to compression or traction loads, leading to crack nucleation and propagation, phenomena of multiple dislocation slip, twinning, grain boundary sliding, Barkhausen effect (realignment or growth of magnetic domains), phase transformations in alloys, debonding of fibres in composite materials or fracture of inclusions in alloys [CHE92], [KRI98], [ONO94], [OHT97], [PAU00]. In the case of cements or plasters hydration and setting, where drying is involved, data have shown that it is active in acoustic emission [CHO03].

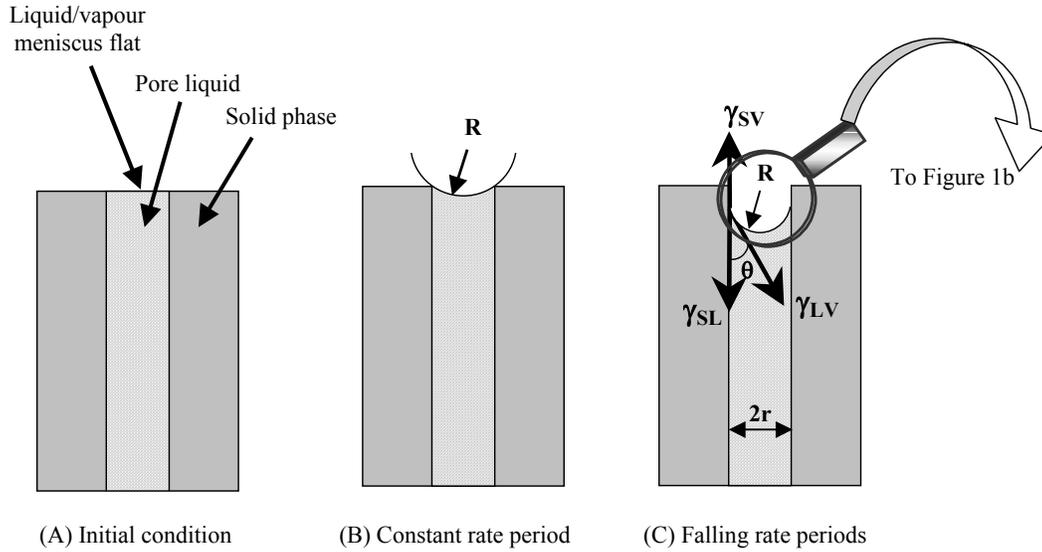
This paper is devoted to the study by AE of water adsorption in a porous ceramic material and its drying after impregnation with different liquids (water, ethyl alcohol, isopropyl alcohol). It is divided as follows : the different stages of drying, forces exerted on the solid and transport mechanisms within the liquid are developed in the second paragraph. The porous material and the acoustic emission technique are described in the third part. The results are divided into two sections : the first concerns water adsorption experiments and the second presents drying tests.

## **2 General theory of drying**

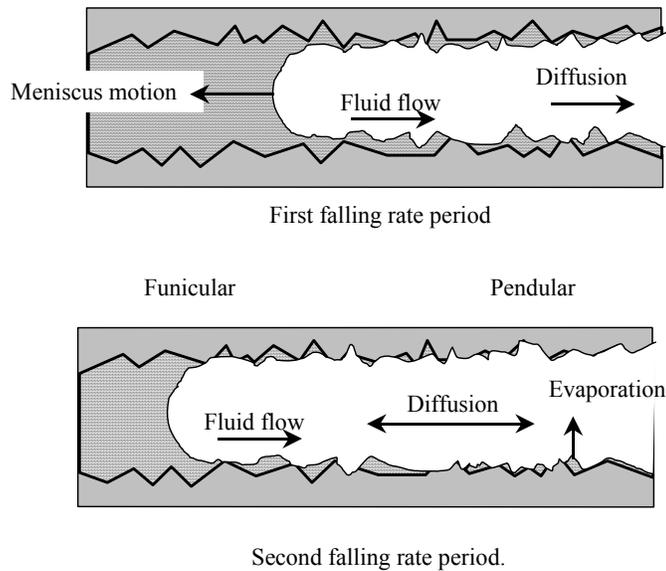
The principle of flow in porous bodies is relatively simple but its analysis is rather complicated [SCH90]. Liquid flows through a porous medium in response to a gradient in pressure. At the same time, the pressure induces deformation of the solid skeleton and dilatation of the pores through which the liquid moves. To better understand the chronology of drying, stages and driving forces involved in the process are detailed below.

### 2.1 Chronology of stages

Considering a porous medium saturated with a liquid, the drying process can be divided into three periods, as illustrated in figure 1.



a



b

Figure 1: a) Schematic illustration of the general chronology of drying process for a pore, b) Details about the first and second falling rate periods (From ref<sup>[SCH90]</sup>).

The first stage, called the constant rate period, is when evaporation occurs only from the surface of the pore. During this stage, the rate of evaporation per unit area of the

drying surface is independent of time and is the same as for a free water surface. The liquid/vapour interface, or meniscus, remains at the exterior surface of the body but its radius decreases continuously, due to evaporation. The liquid is in tension and the solid phase is in compression, which may cause shrinkage in deformable systems. At the end of this period, called the critical point, the radius of the meniscus becomes equal to the radius of the pore and the compressive forces exerted on the solid are at the maximum.

The second step is called the first falling rate period. Just beyond the critical point, the radius of curvature of the meniscus is small enough to enter the pores and the liquid recedes into the pores. During this period, the rate of evaporation decreases and is sensitive to the ambient temperature and vapour pressure. Compressive forces, and consequently shrinkage, in deformable solids, virtually stop. The liquid in the pores located near the surface flows to the outside and evaporates from the external surface. At the same time, part of the liquid can evaporate within the pores and the vapour is diffused to the surface. This situation is characterised by coupled effects, namely liquid flow and diffusion of vapour.

The third stage is called the second falling rate period. As drying progresses, some of the liquid water can not reach the surface (due to the deep penetration of the liquid meniscus in the porous network) and has to evaporate within the pores. As the saturated area retracts into the body, the solid skeleton is submitted to differential strains induced by a gradient of stress in the medium (compression in the saturated region is higher than near the drying surface).

## **2.2 Forces on the solid and transport mechanisms of the liquid**

Several forces can induce stresses on the solid body during the drying process :

- The capillary pressure. During the first stage of drying, the capillary pressure,  $P_c$  in the liquid, is directly related to radius of curvature ( $R$ ) of the meniscus through *Laplace's law* :

$$P_c = \frac{-2\gamma_{LV}}{R} \quad \text{Eq. 1}$$

where  $\gamma_{LV}$  is the liquid/vapour interfacial energy (or surface tension). The sign of the capillary pressure is related to the sign of the radius of curvature. When the centre of curvature is located in the vapour phase,  $R$  is negative,

$P_c$  is positive and the liquid is in tension. The maximum capillary pressure ( $P_R$ ) occurs when  $R$  is sufficiently small to enter the pore. The minimum value of  $R$  for a cylindrical pore with a radius  $r$  is given by :

$$R = -\frac{r}{\cos \theta} \quad \text{Eq. 2}$$

where  $\theta$  is the contact angle representing the wettability of the liquid. For real pores (non cylindrical),  $P_R$  is related to the surface-to-volume ratio of the pore space  $S_p/V_p$  :

$$P_R = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})S_p}{V_p} = \frac{\gamma_{LV} \cos \theta S_p}{V_p} \quad \text{Eq. 3}$$

where  $\gamma_{SV}$  and  $\gamma_{SL}$  are the solid/vapour and solid/liquid interfacial energies. When examining the surface-to-volume ratio of the pore, we can see that it is related to the specific surface area of a porous body by :

$$\frac{S_p}{V_p} = \frac{S \rho_s \rho}{1 - \rho} \quad \text{Eq. 4}$$

where  $\rho$  is the relative density,  $\rho = \rho_b/\rho_s$ ,  $\rho_b$  is the bulk density of the solid network (not considering the mass of liquid) and  $\rho_s$  is the density of the solid skeleton.

We will see in the following of this study that this surface-to-volume ratio of the pore has a notable importance to explain the chronology of drying.

- The moisture stress. This stress also called moisture potential, is the partial specific Gibbs free energy of a liquid in a porous medium :

$$G = \left( \frac{R_g T}{\rho_L V_m} \right) \ln \left( \frac{p_v}{p_0} \right) \quad \text{Eq. 5}$$

where  $\rho_L$  and  $V_m$  are the density and the molar volume of the liquid,  $R_g$  is the ideal gas constant,  $T$  is the temperature,  $p_v$  is the vapour pressure of the liquid in the system and  $p_0$  is the vapour pressure over a flat surface of the pure liquid.

Two other driving forces can be also considered : the osmotic pressure which is

produced by a concentration gradient in the liquid and the disjoining pressure dealing with short-range forces resulting from the presence of a solid/liquid interface. Analysis of these forces will not be developed here.

As we note in paragraph 2.1, two kinds of transport processes are involved during the falling rate period of drying : flow and diffusion.

Fluid flow through porous media follows *Darcy's law* which affirms that the flux of liquid,  $J$ , is proportional to the gradient in pressure in the liquid,  $\nabla P_L$  :

$$J = -\frac{D}{\eta_L} \nabla P_L \quad \text{Eq. 6}$$

where  $D$  is the permeability (in units of area),  $\eta_L$  is the viscosity of the liquid. The permeability  $D$  is also related, through the Carman-Kozeny equation, to the relative density and the specific surface area, already defined before :

$$D = \frac{(1 - \rho)^3}{5(\rho S \rho_s)^2} \quad \text{Eq. 7}$$

the factor of 5 is empirical and corrects the non-circular section of real pores.

During evaporation, a part of the vapour is transported by diffusion that obeys *Fick's law* where the diffusive flux ( $J_D$ ) is proportional to the concentration gradient ( $\nabla C$ )

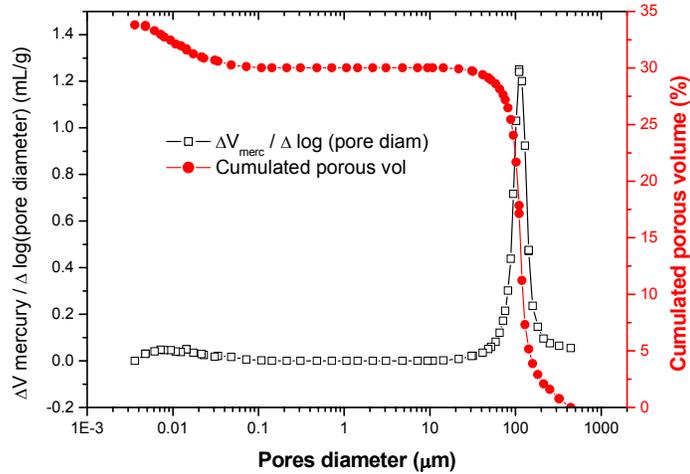
$$J_D = -D_C \nabla C \quad \text{Eq. 8}$$

where  $D_C$  is the chemical diffusion coefficient and  $C$  the concentration.

### **3 Experimental procedure**

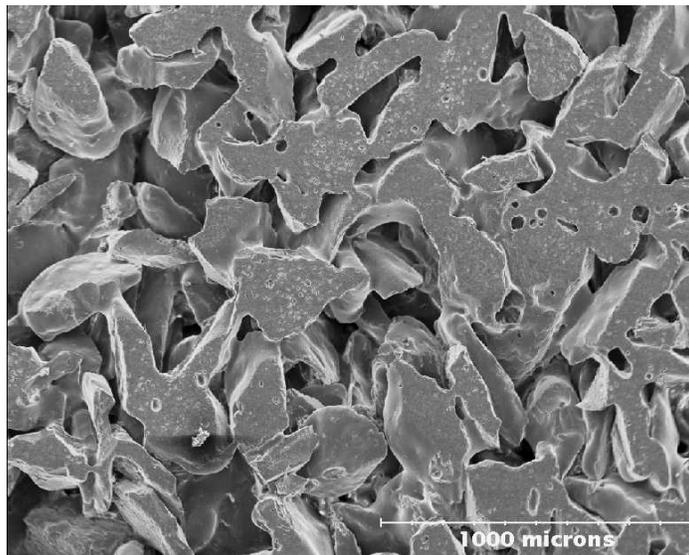
#### **3.1 Material**

The porous material used in our work is a cylindrical silica-alumina sintered ceramic sample, with a diameter and a height of 100 mm and 10 mm, respectively, not fissurable and inert from the point of view of thermodynamics. The porous characteristics have been measured by mercury porosimetry measurements (Autopores II micromeritics 9200). The cumulative open porous volume is of the order of 33 vol%. The pore size ranges mainly between 70-80 and 200-300  $\mu\text{m}$  and there is a small percentage of pores between 5 and 20 nm (Figure 2).



**Figure 2 : Porous volume and pore size distribution of the porous ceramic.**

A micrograph by scanning electron microscopy (Cambridge S260) reveals that the large pores correspond to intergranular porosity while the small ones are within the grains (Figure 3). Lastly, the porous network of micron size is rather tortuous.

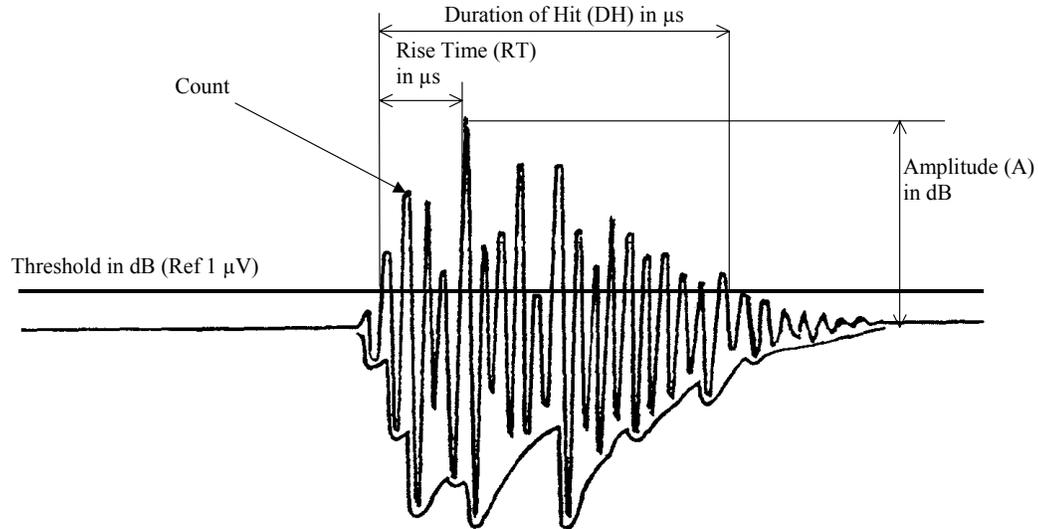


**Figure 3 : Scanning Electron Micrography of the porous ceramic.**

In order to study adsorption and drying phenomena, this porous material has been selected because it has a large porous volume and consequently, the surface developed by the interior of the pores is about  $10^3$  times greater than the outer surface of the ceramic.

### **3.2 Experimental set-up**

The acoustic emission system used in this study is a AEDSP-32/16 MISTRAS digital system from Physical Acoustics Corporation. This system allows the waveform and the main feature parameters well known in AE study such as count, hit, rise time, duration of hit, count to peak, amplitude (in dB), to be recorded. figure 4 presents different AE features extracted from the signal waveform.



**Figure 4 : Typical AE signal recorded with its associated characteristics.**

The plug-in filter of this system has a bandwidth from 100 to 1200 kHz. Two sensors (PAC MICROPHONE R15), one test sensor and one reference sensor, with a bandwidth from 50 to 250 kHz, are connected through preamplifiers (EPA 1220A). The reference sensor is used in order to record noises due to the electromagnetic environment and to eventually subtract these parasite signals from the one recorded on the test sensor. The preamplifiers provide 40/60 dB gain (switch select) and operate with either a single ended or a differential sensor. A coupling fluid (Dough 428 Rhodorsil Silicone) is used to have an airless and flawless contact between the transducer and the specimen.

For all the experiments, the samples are placed in a special chamber, where the temperature and the relative humidity (RH) are controlled (Figure 5). Experiments were conducted either at atmospheric pressure (1 atm) or at a pressure of  $10^{-2}$  atm.

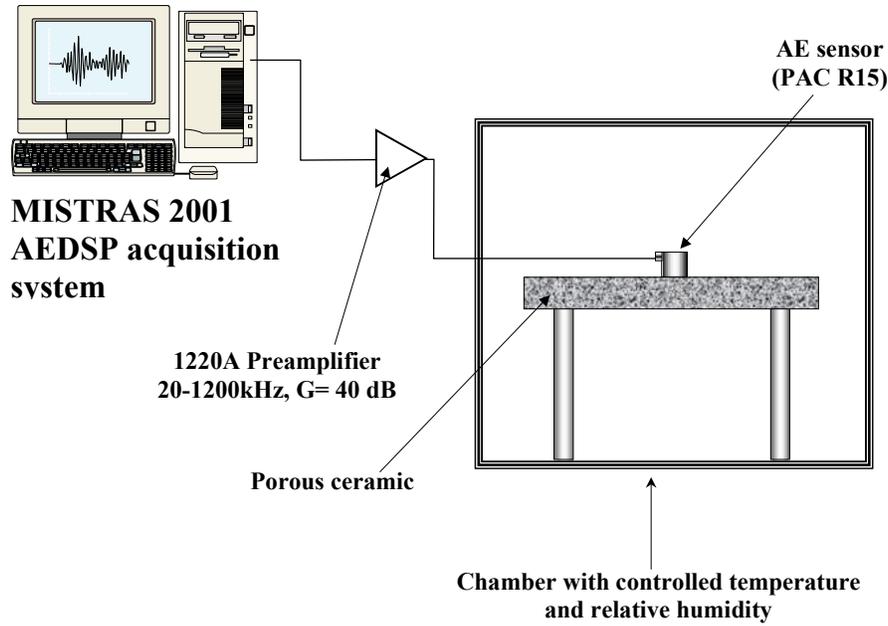


Figure 5 : Experimental setup for drying testing of a porous ceramic.

Prior to experiments, the porous ceramic has been heated at 110° C for 1h and then stored under dry nitrogen at room temperature. This protocol has been applied in order to minimize the amount of water already adsorbed on the ceramic surface before testing. Two series of experiments have been carried out. In the first series, the ceramic is placed in different relative humidities of water and different pressures and is referred as " non impregnated porous material". In the second series, the porous ceramic is impregnated under vacuum for a minimum of 4 hours by several kinds of liquids; it is referred as " impregnated porous material". Three liquids, namely water, ethyl alcohol and isopropyl alcohol, have been used. They differ by physical characteristics, such as density, viscosity surface tension and boiling point (Table 1).

Impregnated liquids	Density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Viscosity $\eta_L$ (mPa·s)	Surface tension ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Boiling Point ( $^{\circ}\text{C}$ )
Water	1	1	73	100
Ethyl alcohol	0.790	1.2	23	79
Isopropyl alcohol	0.785	2.4	22	49

Table 1 : Representative physical properties of used fluids.

## 4 Results and discussion

### 4.1 Results for non-impregnated porous material

Prior to AE experiments on the porous ceramic, a first test was carried out at 90% relative humidity and 1 atm on a specimen of similar dimensions made with stearic acid which is well known for its hydrophobic properties (no water adsorption). Only one hit was recorded during a period of 20 hours. This result shows that our experimental configuration does not generate any parasitic signal.

#### 4.1.1 Influence of the relative humidity level under constant pressure (1 atm)

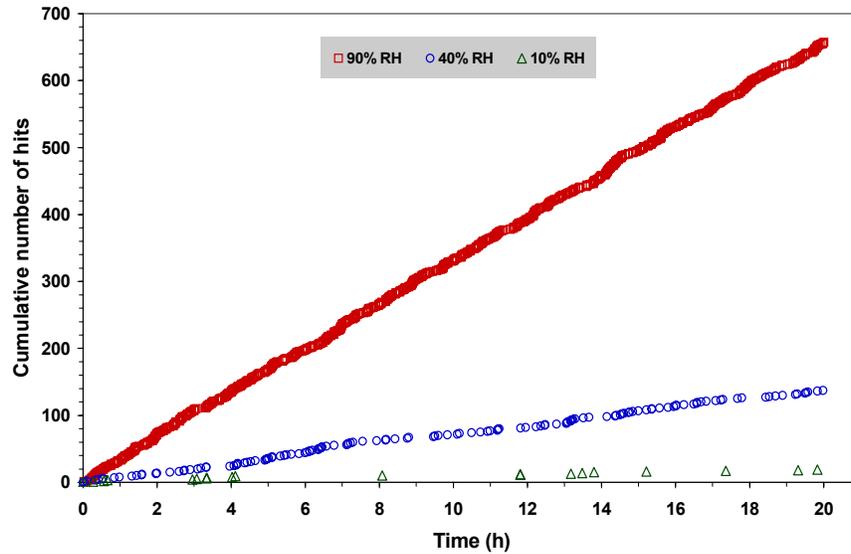
The first testing campaign was performed on the ceramic - previously heated at 110°C and stored under dry nitrogen - placed inside the chamber at atmospheric pressure (1 atm) with three relative humidities, namely 10, 40 and 90%. Each test has been performed three times and was found to be quite reproducible.

From these data, some interesting comments can be done. Firstly, we can note that for each humidity level, the acoustic activity starts from the very beginning of the test, even for the lowest RH level. A second observation is relative to the value of the cumulative number of hits (Table 2).

Pressure = 1 Atm	Hit rate $\frac{\partial(\text{Hit})}{\partial t} \cdot (\text{h}^{-1})$	Cumulated number of hits after 20h
RH = 10%	1.4	25
RH = 40%	6.9	119
RH = 90%	32.9	657

**Table 2 : AE features for non-impregnated porous media tested with different RH levels.**

According to figure 6, it seems that the total amount of hits during the test is related to the level of relative humidity. In fact the test under the highest RH level (90%) exhibits a maximum value around 650 hits after 20 h while the experiment under the lowest RH level (10%) reaches a maximum amount of 20 hits after the same duration.



**Figure 6 : Evolution of the acoustic activity of a non-impregnated porous medium for different levels of relative humidity (experiments conducted at 1 atm)**

Thirdly, there is a fairly linear relationship between the cumulative number of hits and the time. Moreover, with respect to the hit rate ( $\frac{\partial(\text{Hit})}{\partial t}$ ), it is nearly 5 times higher for the highest RH level (90%) than for intermediate one (40%) and more than 20 times higher than for the lowest RH value (10%). At this stage of the study, it is important to remember that the porous material has been installed inside the testing chamber without being impregnated by any fluid and that, prior to AE measurements, it has been treated for 1h at 110°C and kept at room temperature in neutral atmosphere (dry nitrogen).

Taking into account all these parameters, it seems that the acoustic emission is induced by an interaction between water molecules and the surface of the porous medium or by another phenomenon directly related to adsorption. Indeed, the more the RH level increases, the more the atmosphere inside the cell contains water molecules and the more water can be fixed on the surfaces of the pores. This phenomenon seems to lead to a linear dependence between cumulative number of hits and time. The water adsorption at the external surface of a pore is a process that changes the nature of the interface. In fact, the solid/vapour interface is replaced by a less energetic solid/liquid interface. This change leads to a release of energy (even at a very small level), which is transformed into mechanical waves propagating through the microstructure, and into thermal flow.

4.1.2 Influence of the pressure level under constant relative humidity (90%)

This testing campaign has been conducted on the same kind of porous ceramic with the same preparation protocol. The RH level is fixed at 90% and the pressure level in the chamber decreased from atmospheric pressure to  $10^{-2}$  atm. figure 7a presents the evolution versus time of the acoustic activity of the porous ceramic under these two pressures. We assume that the pressure variation has no incidence on the deformation of the solid skeleton.

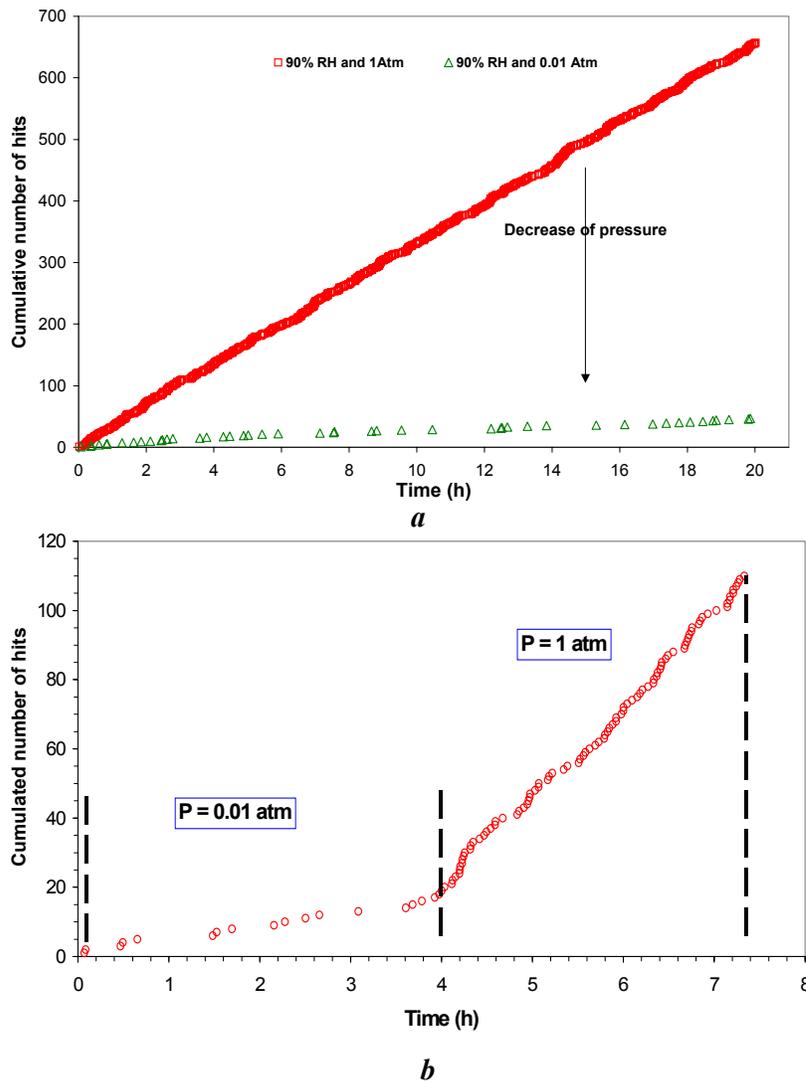


Figure 7 : Evolution of the acoustic activity of a non-impregnated porous medium for different pressures (RH = 90%), b) Evolution of the acoustic activity of a non-impregnated porous medium with two pressure levels : 0.01 atm from 0 to 4h, 1atm beyond 4h (RH = 90%).

This figure shows one more time both the differences in maximum cumulated level

and in hit rate (657 hits and 33 hits·h<sup>-1</sup> under atmospheric pressure, 47 hits and 2 hits·h<sup>-1</sup> for the test under 10<sup>-2</sup> atm, respectively). The highest level in pressure exhibits the highest values of the AE features. Another experiment was conducted under 90% RH (Figure 7b). The pressure was initially equal to 0.01 atm and raise to 1 atm after 4h. The value of the hit rate is clearly different before and after the rise of pressure; it is equal to 4 hits·h<sup>-1</sup> and 27 hits·h<sup>-1</sup>, respectively. These values are of the same order of magnitude than those deduced from the experiments at a given pressure (2 hits·h<sup>-1</sup> under 10<sup>-2</sup> atm and 33 hits·h<sup>-1</sup> under 1 atm, figure 7a). According to the gas kinetics theory <sup>[COU89]</sup>, the flow F of molecules (in molecules cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>) hitting a unit area (cm<sup>2</sup>) depends on the temperature T (°C), the pressure P (Pa), the average molar weight M (in g·mol<sup>-1</sup>) of the considered molecules and the Avogadro number (N<sub>a</sub>) :

$$F = \frac{N_a P}{\sqrt{2\pi M R_g T}} \quad \text{Eq. 9}$$

where R<sub>g</sub> is the perfect gas constant.

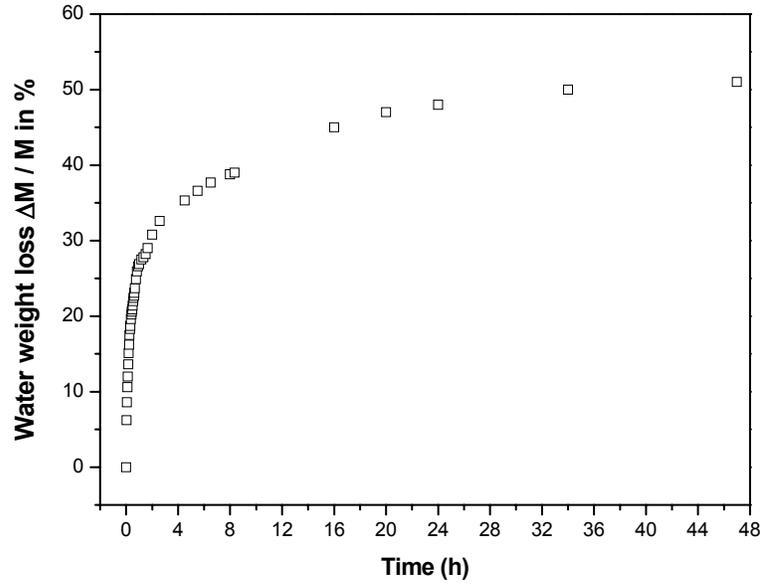
According to this equation, an increase in pressure P will lead to an increase in the flow F of molecules. If we still consider the hypothesis that the adsorption of water molecules is closely related to the acoustic activity recorded during the test, the lower the pressure is, the lower is the recorded AE activity. In spite of this theory, several points are not yet clearly understood. It is not completely clear how a microscopic mechanism as the adsorption of water molecule can induce an acoustic wave. Moreover, the number of adsorbed molecules is more significant than the recorded signals. In conclusion, the AE technique can be a useful tool to monitor the adsorption of water on solid surfaces but only in a qualitative way.

#### **4.2 Results for impregnated porous medium**

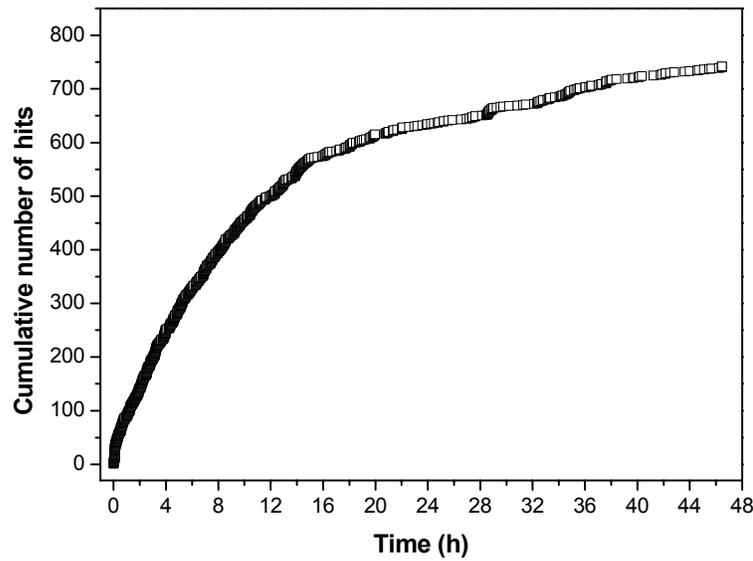
The porous ceramic is initially impregnated with water and placed on a piece of blotting paper in order to ensure a good emptying of the pores during the test. The experiments have been conducted at room temperature (23°C), RH of 90% and under 1 Atm. Prior to AE testing, the water weight loss of the porous medium has been measured under the same configuration.

Figure 8a presents the variation of the relative water weight loss as a function of time. As we can see here, the weight loss rate is rather high during the first hour (25.3%

/h). After 1h, the slope of the curve is slightly reduced and after 48h, the relative water weight loss.



a



b

**Figure 8 : a) Evolution of the relative weight loss of a water impregnated porous medium during drying ( $RH = 90\%$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ), b) Evolution of the acoustic activity of a water impregnated porous medium during drying ( $RH = 90\%$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ )**

The test is conducted at a high RH level (90%), it could explain the 50% of water which still remains in the porous ceramic after 48h. Figure 8b shows the evolution of the cumulated number of hits for the same sample under the same testing configuration. (Three

tests were carried out and all the results are presented in Annexe VI). According to this figure, the variation of the acoustic activity seems to be related with the evolution of the relative water weight loss (Figure 8a). In order to understand these variations, one has to consider the falling rate periods in the drying process. The meniscus retreats into the pore and the liquid is in its funicular state. During these stages, transport by liquid flow is possible, some diffusion occurs too and eventually evaporation (Figure 1b). An hypothesis is that these mechanisms could release energy and induce acoustic activity in the ceramic.

Coussy <sup>[COU89], [COU95]</sup> detailed the thermodynamics of liquid transfer processes in porous media. The most simple approach is to consider the porous medium as a polyphasic continuum composed of an incompressible solid skeleton and a connected porous space partially saturated by incompressible liquid water (l) and an ideal mixture of water vapour (v) and dry air (a). The two principles of thermodynamics are applied to the elementary volume, which is an open system due to the fluid matter exchanges with the outside. Considering isothermal and poroelastic variations, the state variables of the system, namely the total stress tensor ( $\sigma$ ) and the macroscopic free enthalpy per unit of mass of fluid ( $g$ ) are closely related to the strain tensor ( $\varepsilon$ ) and the mass variation ( $m$ ), respectively. The macroscopic state equations of the porous medium can be defined as :

$$\sigma = \frac{\partial \Psi}{\partial \varepsilon} \quad g_i = \frac{\partial \Psi}{\partial m_i} \quad \text{Eq. 10}$$

where  $\Psi$  is the global free energy of a unit volume of the porous medium and is considered as a thermodynamic potential. This free energy can be expressed as follows :

$$\psi = \psi_{SK} + m_\alpha \psi_\alpha \quad \text{Eq. 11}$$

with  $\psi_{SK}$ , the free energy of the skeleton which includes here both the free energy of the solid skeleton and the free energy of interfaces ( $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  and  $\gamma_{LV}$ ).  $m_\alpha$  and  $\psi_\alpha$  are the mass of the fluid  $\alpha$  per unit of volume and the free energy of the fluid  $\alpha$ , respectively.

According to Coussy's work <sup>[COU89], [COU95]</sup>,  $\psi_{SK}$  can be identified as :

$$\Psi_{SK}(\varepsilon_{ij}, S_l, T) = \phi U(S_l, T) + \psi_S(T, \varepsilon_{ij}) \quad \text{Eq. 12}$$

where  $S_l$  is the saturation in liquid of the porous body ( $0 < S_l < 1$ ),  $\phi$  is the lagrangian porosity defined as the volume of the porous space by unit of solid body of the initial

reference configuration<sup>1</sup>.  $U$  is the energy per unit of porous space and  $T$  the temperature. This equation clearly postulates that the global free energy of the system can be separated into two parts. A first term related to the energy of the interface ( $\phi U(S_1, T)$ ) and a second term that more likely deals with the solid free energy ( $\psi_s(T, \varepsilon_{ij})$ ) on the basis that the solid is deformable. This last expression can be itself related to the elastic energy ( $w_s$ ) of the solid :

$$\psi_s(T, \varepsilon_{ij}) = w_s(\varepsilon_{ij}) + f(T) \quad \text{Eq. 13}$$

In terms of energy, this very short description is in accordance with the hypothesis of a close correlation between the onset of an acoustic emission activity and the different phenomena that occur during the drying process of a porous medium. Future works will deal with the frequency analysis of the acoustic emission signals in order to investigate the wave propagation through this multiphase medium, and in particular to check if it is possible to attribute specific characteristics to diffusion, flow, on one hand, and evaporation, on another hand. A simple estimation of hit rate from figure 8b shows that between 0 and 17.5 h, it decreases gradually while it is fairly constant (equal to  $5.9 \text{ hits}\cdot\text{h}^{-1}$ ) beyond 17.5 h. If we assume that, according to the results presented in paragraph 4.1.1, water adsorption, at pore surfaces, leads to a linear dependence between the cumulative number of hits and time, this phenomenon could explain the results on figure 8b beyond 17.5 h. In fact, during the second falling rate period, the vapour phase is in equilibrium with isolated pockets of liquid, a liquid film and the solid skeleton. It could be possible that some water molecules adsorb on the free solid surfaces thus leading to a decrease in the interfacial energy. Concerning the data on figure 8b for the period between 0 and 17.5 h, it could be attributed the diffusion and flow phenomena. These hypotheses are also based on the experiments carried out within our laboratory on reference fibres (external diameter:  $125 \mu\text{m}$ , internal diameter:  $37 \mu\text{m}$ ) which show that the displacement of the meniscus within the fibres produces an acoustic activity (AnnexeV) <sup>[QUE04]</sup>. However, further work will be needed in order to check these various hypotheses.

As the AE has been found to be closely related to energetic phenomenon during drying, another experiment has been conducted in order to investigate the eventual role of

---

<sup>1</sup> This lagrangian porosity  $\phi$  is different than the euleurian porosity,  $n$ , that can be related to  $\phi$  through the expression  $\phi = Jn$  where  $J$  is the determinant of the homogeneous tangent transformation. The lagrangian porosity is the only one that, as the strain tensor, refers to the same system as each time.

the physical parameters of the fluid. Two alcohols with different physical properties (Table 1) have been impregnated in the porous material and their acoustic activities have been recorded at room temperature (23°C) under the same testing configuration as for water (RH = 90%, P = 1 Atm). Figure 9 shows the results of these experiments.

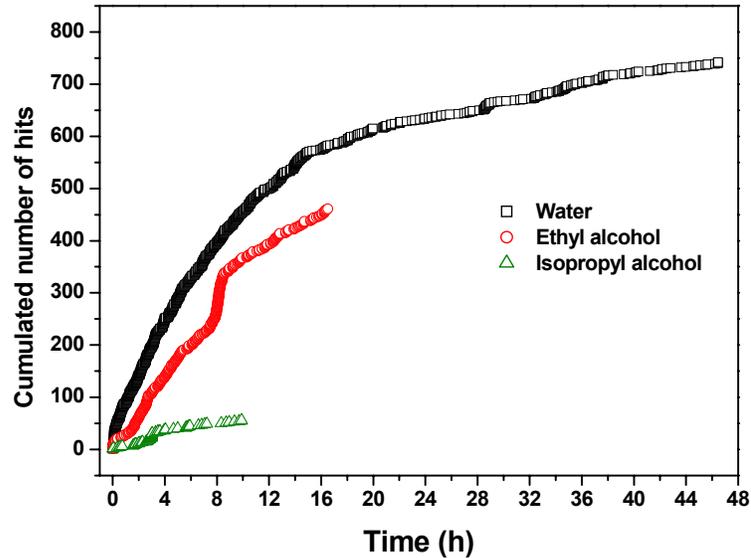


Figure 9 : Evolution of the acoustic activity during drying of porous medium impregnated with different fluids (RH = 90%, P = 1Atm).

Several pieces of information can be extracted from this figure. The first one concerns the value of the cumulative number of hits at the end of the test. The test with water exhibits the highest one (742 hits) followed by the value for ethyl alcohol and isopropyl alcohol. The associated hit rates for these three fluids respect the same order. Secondly, no more signal is recorded for the test with ethyl and isopropyl alcohols after 16.5 h and 9.8 h, respectively (Table 3). These measurements indicate that the material has recovered its initial mass. This remark can be directly related to the value of the boiling point measured for these liquids. Indeed, the lower in temperature this point is, the quicker the fluid evaporates, and, as we show that the AE activity is related to the weight-loss of the impregnated fluid, the smaller the time of the last hit is.

We have seen, above, that AE could be related to flow mechanism in the pore. As we said in § 2.2., the flow process follows *Darcy's law* (Eq. 6) where the viscosity  $\eta_L$  of the liquid plays a notable role. If we compare the AE value (Table 3) and the corresponding value of  $\eta_L$  (Table 1), it seems that a high value of cumulated hits is associated to a low value of the liquid viscosity. It is also important to note that the liquid that has the highest viscosity is the same that exhibits the lowest boiling point (isopropyl

alcohol). Considering these remarks, it looks like some of the physical properties of the impregnated fluid and the associated AE activity are related through the changes in surface energy during drying.

	Hit rate $\frac{\partial(\text{Hit})}{\partial t} \cdot (\text{h}^{-1})$	Cumulated number of hits	Time of the last hit (h)
Water	63	742	46.3h
Ethyl alcohol	34	454	16.5h
Isopropyl alcohol	9	51	9.8h

**Table 3 : AE features for a porous medium impregnated with different liquids (RH = 90%, P = 1 atm)**

However, one fact should be kept in mind. In fact, the attenuation coefficient for a longitudinal wave  $\alpha_L$  of an acoustic wave that propagates in a medium depends on several parameters, some of which belong to the medium (pressure, viscosity, density, temperature) and some others, that are representative of the wave itself (frequency, etc). This coefficient, for a longitudinal wave and in a first approximation can be expressed as :

$$\alpha_L = 2\pi^2 \frac{\chi + 2\eta}{\rho V_L^3} f \quad \text{Eq. 14}$$

where  $\chi$  is compressibility coefficient,  $\eta$  the viscosity,  $\rho$  the density of the medium,  $f$  and  $V_L$ , the frequency and the velocity of the wave, respectively. According to this equation, a high viscosity and a low density can induce a high value of the attenuation coefficient. This could also explain some of the differences in the cumulative hit values (Table 3) recorded for the different liquids. Nevertheless, a combined effect of the liquid viscosity both on surface energy change and in wave propagation is more probable.

## 5 Conclusion

Liquid transfer processes have been investigated by acoustic emission. This paper describes the monitoring of drying of a porous ceramic and the AE characterisation of several mechanisms involved in this phenomenon. The major concluding remarks are the following :

- AE technique is able to detect low energy processes (adsorption of water at the pore surfaces).
- There is a correlation between the AE activity and the water weight loss of the porous medium during drying. These observations clearly show that this technique is able to characterise drying phenomena in a large scale range (from nanoscopic to microscopic scale). Distinct AE signatures have been identified for the different processes.
- The hypothesis presented in the general theory of drying and its thermodynamical approach are in good accordance with the AE measurements. This result tends to demonstrate that the acoustic activity recorded during drying tests is directly related to the energy release of the system induced by the change in surface energy and the motion of the fluid.
- Lastly, the important advantage of this non-destructive, in-situ and real time technique, is that it can be applied to follow the drying process of a large number of other materials, such as cement, mortars or concrete.

#### **Acknowledgment**

The authors want to thank the “Conseil Regional du Limousin” for its financial support.

## References

[AUR89] AURIAULT, J. M., LEBAGUE, O., .Acoustic waves in a mixture of fluids with capillary effects. *International Journal of Engineering Science*, 1989, Volume 27, Issue 10, p. 1253-1265.

[AUR97] AURIAULT, J. M., LEWANDOWSKA, J., Modelling of pollutant migration with interfacial transfer : local equilibrium/non-equilibrium. *Mechanics of Cohesive Frictional Materials*, 1997, Volume 2, Issue 3, p. 205-221.

[AUR04] AURIAULT, J. L., Body wave propagation in rotating elastic media. *Mechanics Research Communications*, 2004, Volume 31, Issue 1, p. 21-27.

[BAR99] BAROGHEL-BOUNY, V., MAINGUY, M., LASSABATERE, T., COUSSY, O., Characterisation and identification of equilibrium and transfer moisture for ordinary and high-performance cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 1999, Volume 29, p. 1225-1238.

[BAZ82] BAZANT, Z. P., RAFTSHOL, W. J., Effect of cracking in drying and shrinkage specimens. *Cement and Concrete Research*, 1982, volume 12 p. 209 226.

[BEN00] BENTZ, D. P., HANSEN, K. K., Preliminary observation of water movement in cement pastes during curing X-ray absorption. *Cement and Concrete Research*, 2000, Volume 30, p. 1157 1168.

[BIS01] BISSCHOP, J., PEL, L., VAN MIER, J. G. M., *Effect of aggregate size and paste volume on drying shrinkage microcracking in cement based composites*. in proc. of 6th Int. Conf. on Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of concrete (ConCreep6), 2001, p 75-80.

[BIS02] BISSCHOP, J., VAN MIER, J. G. M., How to study drying shrinkage micro-cracking in cement based materials using optical and scanning electron microscopy, *Cement and Concrete Research*, 2002, Volume 32, p. 279-287.

[BOU86] BOURBIE, T., COUSSY, O., ZINSZNER, B., *Acoustique des milieux poreux*. publication de l'institut français du pétrole, 1986, édition Technique, Paris.

[BOU90] BOUTIN, C., AURIAULT, J. M., Dynamic behaviour of porous media saturated by a viscoelastic fluid. Application to bituminous concretes. *International Journal of Engineering Science*, 1990, Volume 28, Issue 11, p. 1157-1181.

[BRE91] VAN BREUGEL, K., Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement based materials. Thèse, 1991, Delft University of Technology.

[CHE92] CHEN, H. L., CHENG, C. T., CHEN, S. E., Determination of fracture parameters of mortar and concrete beams by using acoustic emission. *Materials Evaluation*, 1992, p. 888-894.

[CHO03] CHOTARD, T., SMITH, A., ROTUREAU, D., FARGEOT, D., GAULT, C., Acoustic emission characterisation of calcium aluminate cement hydration at the early age. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, Volume 23, p. 387-398.

[COU89] COUSSY, O., Thermodynamics of saturated porous solids in finite deformations. *Journal of European Mechanics, A/Solids*, 1989, p. 1-14.

[COU95] COUSSY O., *Mechanics of porous continua*. John Wiley and sons, 1995

[COU02] COUSSY, O., FLEUREAU, J. M.. *Mécanique des sols non saturés*. 2002, édition Lavoisier hermès science, Paris, p. 361.

[GOS99] GOSPODINOV, P., KAZANDJIEV, R., PARTALIN, T., MIRONOVA, M., Diffusion of sulphate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reactions and resulting effects. *Cement and Concrete Research*, 999, Volume 29, Issue 1 p. 365-376.

[HAN03] HANZIC, L., ILIC, R., Relationship between liquid sorptivity and capillary in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2003, Volume 33 p. 1385-1388.

[HAN99] HANSEN, K.K., BENTZ, D. P., *Studies of hydration and drying in cement pastes by scanning X ray absorptiometry*. In proc. of Water in cement paste and concrete – hydration and pore structure workshop, the Nordic Concrete Federation, Skagen, Denmark 1999, p 107-114.

[KRI98] KRIETSCH, T., BOHSE, J., *Selection of acoustic emissions and classification of damage mechanisms in fibber composite materials*. in proc. of Progress in Acoustic emission XI, 1998, The Japanese Society. For NDI, p. 80-87.

[MIR02] MIRONOVA, M., GOSPODINOV, P., KAZANDJIEV, R., The effect of liquid push out of the material capillaries under sulphate ion diffusion in cement composites. *Cement and Concrete Research*, 2002, Volume 32 p. 9-15.

[NIE97] NIELSEN, E., EINARSRUD, M. A, SCHERER, G., Effect of precursor and hydrolysis conditions on drying shrinkage. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, Volume 221, p. 135-143.

[OHT97] OHTSU, M., TOMODA, Y., FUJIOKA, T., *Estimation of initial damage in concrete by acoustic emission*. 1997, in proc. of Fourth Far East Conference on NDT, 1997, p. 112-119.

[ONO94] ONO, K., HUANG, Q., *Pattern recognition analysis of acoustic emission signals*. in proc. of Progress in Acoustic Emission. VII, 1994, The Japanese Society For NDI, p. 69-78.

[PAU00] PAUCHARD, V., BROCHADO, S., CHATEAUMINOIS, A., CAMPION, H., GROSJEAN, F., Measurement of sub-critical crack-growth rates in glass fibers by means of acoustic emission. *Journal of Material Science. Letters*, 2000, Volume 19, p. 2141-2143.

[QUE04] QUET, A., Etude par émission acoustique de mécanismes capillaires dans les matériaux poreux. *Stage de DEA, ENSCI 2004*, 2004.

[SCH90] SCHERER, G., Theory of drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, Volume 73 p. 3-14.

[SHR97] SCHERER, G., Effect of drying on properties of silica gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, Volume 215, p. 155-168.

[SHI03] SHIOTANI, T., BISSCHOP, J., VAN MIER, J. G. M., Temporal and spatial development of drying shrinkage cracking in cement based materials. *Engineering Fracture Mechanics*, 2003, p. 1509-1525.

[WEI99] WEINBERGER, R., Initiation and growth of cracks during desiccation of stratified muddy sediments. *Journal of Structural Geology*, 1999, Volume 4, Issue 21, p. 379-386.

### **4.3 Conclusion**

Ce chapitre présente une approche originale de l'application de la technique d'émission acoustique comme technique de détection du phénomène de transfert de liquides dans une céramique poreuse en cours de séchage.

Les premiers essais effectués ont mis en évidence la capacité de cette technique de détecter des phénomènes caractérisés par une très faible signature énergétique comme par exemple l'adsorption de l'eau à la surface d'un solide. Ainsi, l'étude a montré une étroite relation entre les paramètres acoustiques (taux de comptage et valeurs cumulées des signaux) et les différents taux d'humidité appliquée pendant les essais. Une analyse multivariable, faisant varier indépendamment à la fois les paramètres environnementaux (humidité relative et pression atmosphérique), mais également les caractéristiques physiques du liquide imprégné (masse volumique, viscosité et température d'ébullition), a permis de corrélérer l'activité acoustique à ces paramètres, et ceci de manière quantitative.

Les hypothèses présentées dans la théorie générale du séchage, ainsi que dans l'approche thermodynamique, semblent être en accord avec les résultats obtenus grâce à cette technique. En effet, les différents effets capillaires comme le mouvement du ménisque dans les pores, la diffusion en surface de ce dernier ou encore le flux du liquide le long des parois, semblent être des sources potentielles d'émission acoustique lors du séchage de ces matériaux.

Bien que la technique d'émission acoustique ait déjà été appliquée pour suivre le séchage des échantillons en béton (approche macroscopique basée sur la propagation des fissures internes), ce travail apporte une alternative intéressante pour l'application de cette technique à la caractérisation des phénomènes intervenant à une échelle beaucoup plus réduite.

Une fois de plus, la technique d'émission acoustique a montré son efficacité pour une caractérisation en temps réel, in-situ, nondestructive.

***CONCLUSION ET  
PERSPECTIVES***



## ***Conclusion et perspectives***

Ce travail a été consacré à la caractérisation des matériaux céramiques et plus particulièrement à l'application de la technique d'émission acoustique pour y parvenir.

L'originalité de cette approche a résidé ici dans l'utilisation particulière de cette technique pour suivre des phénomènes physico-chimiques intervenant à l'échelle microscopique, ces phénomènes étant uniquement induits, soit par le processus d'élaboration des matériaux (liants hydrauliques), soit par une étape consécutive à cette élaboration (séchage).

Lors de cette étude, la forte potentialité de la technique d'émission acoustique pour détecter des mécanismes énergiquement faibles a été mise en évidence.

Pour ce qui concerne l'étude de la prise du ciment alumineux, les nombreux résultats tendent à montrer l'efficacité de la technique d'émission acoustique pour caractériser cette étape cruciale du matériau. En effet, grâce à une analyse des paramètres de forme des signaux enregistrés, de leur niveau cumulatif en fonction du temps, ainsi que de leur fréquence, l'identification des différents phénomènes intervenant lors de la prise et de leur chronologie a été réalisée. L'activité acoustique semble ici être associée à la relaxation énergétique induite par des effets mécaniques, eux-mêmes associés à des phénomènes plus complexes (la précipitation des phases, la croissance, le frottement, les effets capillaires, l'initialisation et la propagation des fissures).

Une comparaison entre les résultats issus de l'EA et ceux obtenus grâce aux techniques associées (échographie US, tomographie X) a confirmé l'étroite relation existant entre la variation de l'émission acoustique et les modifications physico-chimiques et rhéologiques intervenant lors de la prise du ciment.

En comparant les données enregistrées lors de la prise du plâtre pur, simultanément par émission acoustique et conductivité électrique, une bonne corrélation entre l'activité acoustique et la chronologie des mécanismes impliqués dans l'hydratation du plâtre a été établie. Ainsi, la première période correspond à la dissolution du plâtre et au début de la nucléation hétérogène des cristaux de gypse. L'activité acoustique correspondante étant très faible, nous avons supposé que l'amplitude acoustique de ces phénomènes est trop faible pour être détectée par les capteurs, ou que le milieu liquide atténue fortement les

signaux. La deuxième zone est caractérisée par une forte activité acoustique et une brusque diminution de la conductivité électrique. Les deux comportements indiquent une cristallisation importante du gypse qui peut également engendrer des contacts entre les cristaux, des chocs impulsionnels et des frottements. Ces mécanismes peuvent générer des signaux acoustiques, apparemment assez intenses. Enfin, dans la troisième période, à partir de 6 h, la conductivité électrique continue de diminuer légèrement et l'activité acoustique enregistrée est assez peu intense. Cette faible activité acoustique peut être attribuée probablement aux phénomènes de cristallisation et de frottement des cristaux. Une analyse des signaux enregistrés en fonction de leurs paramètres acoustiques (amplitude, durée, énergie) a montré la coexistence de deux mécanismes différents du point de vue énergétique. Les signaux de forte amplitude et de durée limitée ont été associés à la précipitation des cristaux et à des chocs impulsionnels, tandis que les signaux d'amplitude réduite et de durée plus longue semblent correspondre à la croissance des cristaux associée à des mécanismes de frottement. L'hydratation du plâtre  $\beta$  en présence d'adjuvants retardateurs de prise, à savoir les acides citrique et malique, s'accompagne d'une activité acoustique beaucoup plus importante et beaucoup plus précoce que pour le plâtre  $\beta$  simple. Ceci a été expliqué par un phénomène d'adsorption de l'additif à la surface des cristaux de gypse. L'addition d'une molécule d'acide à la surface du grain de gypse modifie l'énergie de surface en déclenchant une dissipation locale d'énergie qui est détectée par les capteurs piézoélectriques. Enfin, nous avons constaté que l'énergie des salves est plus faible pour les plâtres adjuvantés que pour le plâtre seul. Ceci est probablement dû à la morphologie des cristaux durcis qui ont des formes aciculaires pour le plâtre simple, alors que dans le cas des plâtres adjuvantés les cristaux sont prismatiques et de plus grande taille.

L'étude par émission acoustique d'un matériau poreux placé dans un environnement avec humidité relative contrôlée a permis d'établir une correspondance entre le nombre de salves enregistrées et l'humidité de l'environnement. Les signaux acoustiques résultent de l'adsorption de molécules d'eau à la surface du matériau poreux. Ainsi, nous montrons la capacité de la technique d'émission acoustique à détecter le phénomène d'adsorption physique de molécules d'eau à la surface solide. Ceci est confirmé par d'autres tests réalisés sur le même matériau poreux dans une atmosphère humide contrôlée et à des pressions différentes. Ces tests ont mis en évidence une dépendance entre le nombre de signaux enregistrés et la pression environnementale. Enfin, l'application de cette technique pour l'étude des processus du séchage d'un matériau poreux a permis d'associer l'activité

acoustique enregistrée au mécanisme d'écoulement de l'eau dans les pores. Lors du vidage des pores, le déplacement du ménisque produit une variation d'énergie cinétique qui va se dissiper sous forme d'ondes acoustiques se propageant dans le matériau. En comparant l'activité acoustique enregistrée lors du séchage de trois liquides différents nous avons observé de grandes différences concernant le temps de séchage et le nombre de salves acquises. Ces différences sont probablement dues aux propriétés physiques différentes de ces liquides qui influent sur l'atténuation des ondes acoustiques lors de leur propagation dans un milieu.

Pour conclure, ce travail montre que la technique d'émission acoustique peut être considérée comme une technique de caractérisation non destructive et en temps réel de systèmes évolutifs, capable de détecter des phénomènes très faibles du point de vue énergétique. En effet, cette technique peut fournir des informations très pertinentes à l'échelle microscopique, qui peuvent être argumentées par des données obtenues grâce à d'autres techniques de caractérisation.

Concernant les perspectives de ce travail, il serait intéressant d'approfondir l'étude du séchage des matériaux poreux afin de réaliser une modélisation analytique ou numérique des phénomènes capillaires (adsorption ou séchage). D'autres essais pourraient être réalisés dans le but d'améliorer le traitement des données, afin d'identifier complètement la signature acoustique des différents signaux.



# *ANNEXES*



# *Annexe I*

*Extrait de la norme CEN196-3*

# *Annexe II*

*Les différentes phases du système  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$*

*Tableau 1 : Les différentes phases du système  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  et leurs caractéristiques physico-chimiques*

Phase	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\epsilon=0.1, \epsilon=0.3$	$\text{CaSO}_4\text{-II}$	$\text{CaSO}_4\text{-I}$
Désignation	Sulfate de chaux gypse, plâtre, pierre à plâtre,	Sulfates de chaux semihydratés		Sulfates de chaux anhydres			
Température de transformation (°C)	-	Semihydrate $\alpha$ 110-140	Semihydrate $\beta$ 110-140	Anhydrite III 200	Anhydrite II 300-700	Anhydrite I 1200	
Teneur en eau %	20.92	6.2	6.2	0	0	0	
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2.31	2.76	2.62-2.64	2.58	2.93-2.97	-	
Volume moléculaire (cm <sup>3</sup> )	74.5	52.4	55.2	52.8	46.4-45.8	-	
Système cristallin	Monoclinique	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Orthorhombique	Cubique Faces centrées	
Stabilité	Stable	Métastable	Métastable	Métastable	stable	-	

# *Annexe III*

*La reproductibilité des essais d'émission acoustique*

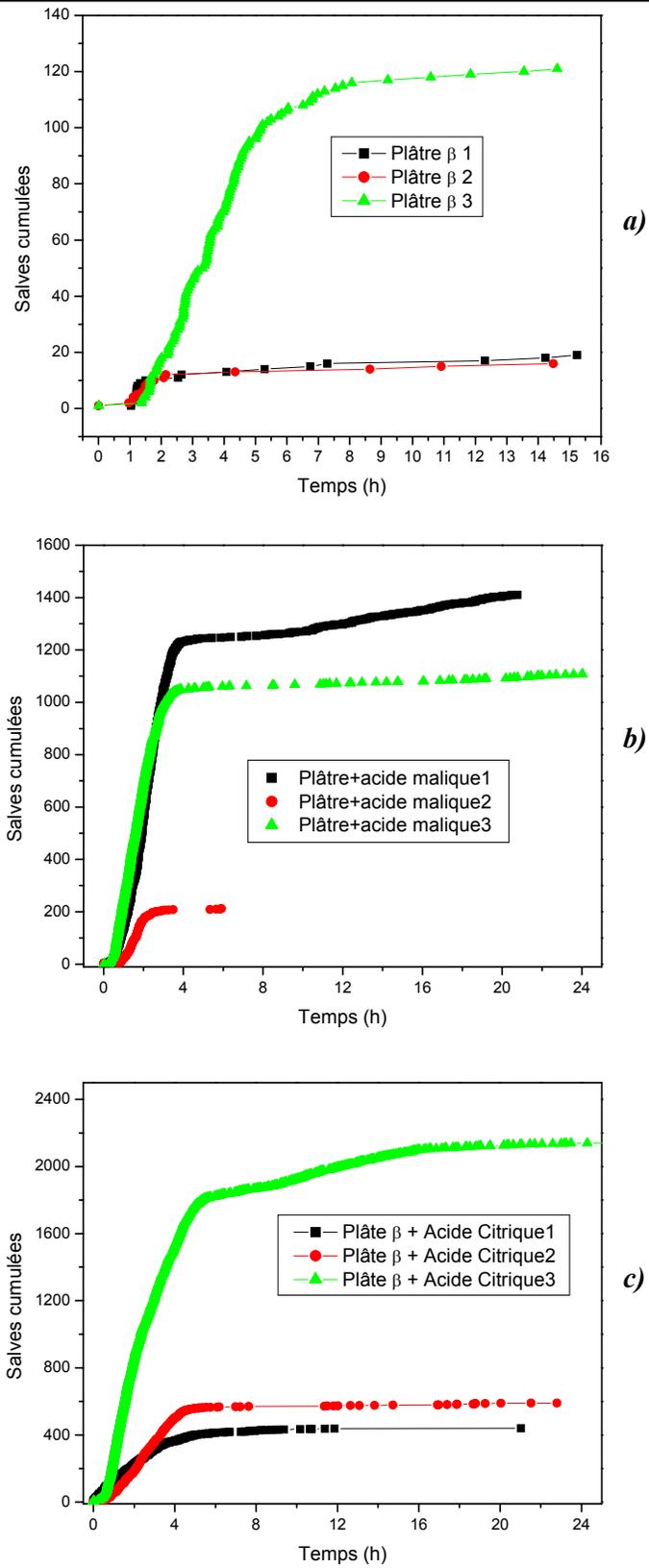


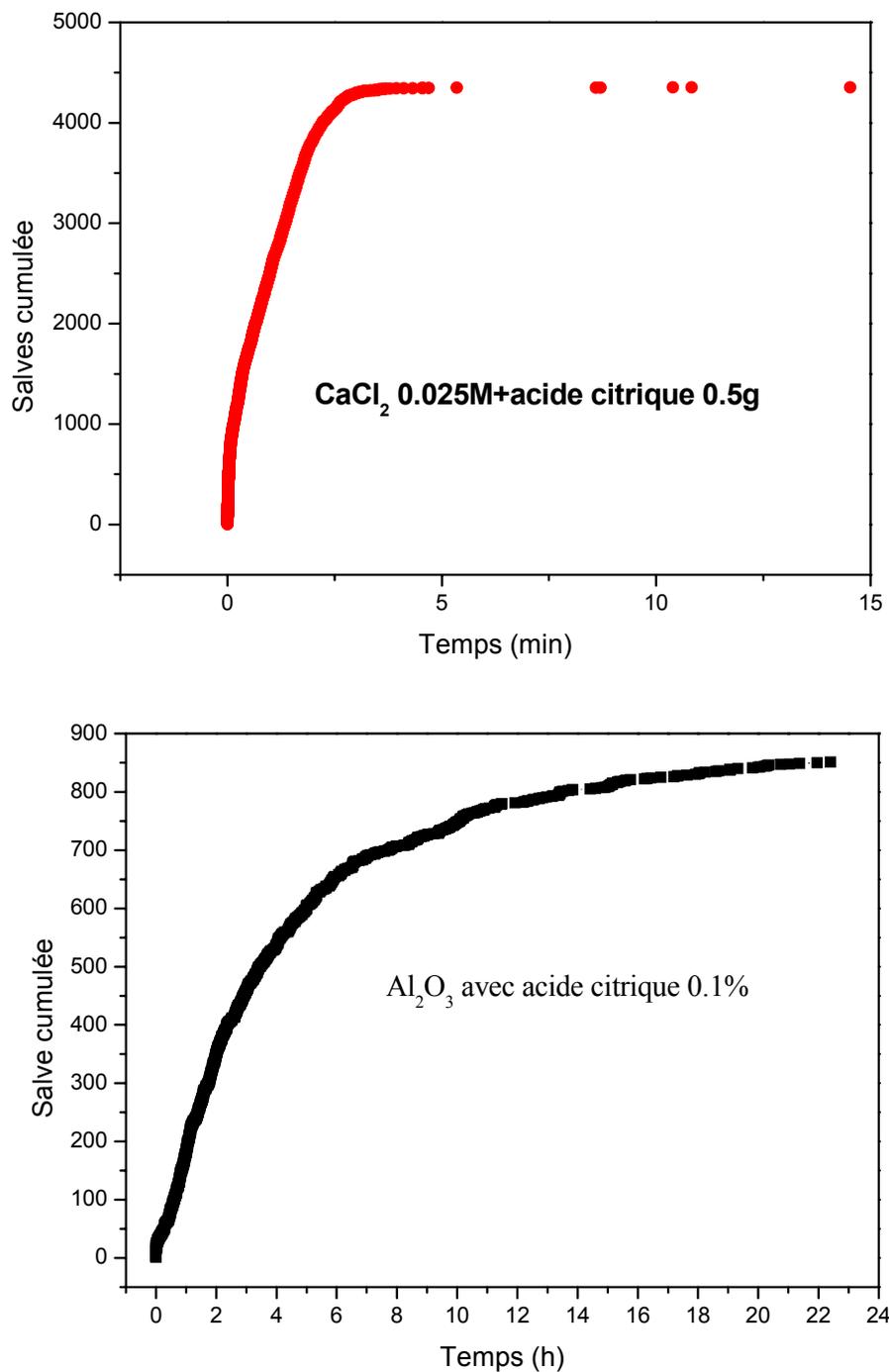
Figure 1 : Evolutions de l'activité acoustique pour les solutions diluées du : plâtre  $\beta$  simple (a) ; plâtre  $\beta$  + Acide malique (b) ; plâtre  $\beta$  + Acide citrique (c)

# *Annexe IV*

*La mise en évidence de l'activité acoustique due à l'adsorption chimique et physique*

*Annexe IV : La mise en évidence de l'activité acoustique due à l'adsorption chimique et physique*

---



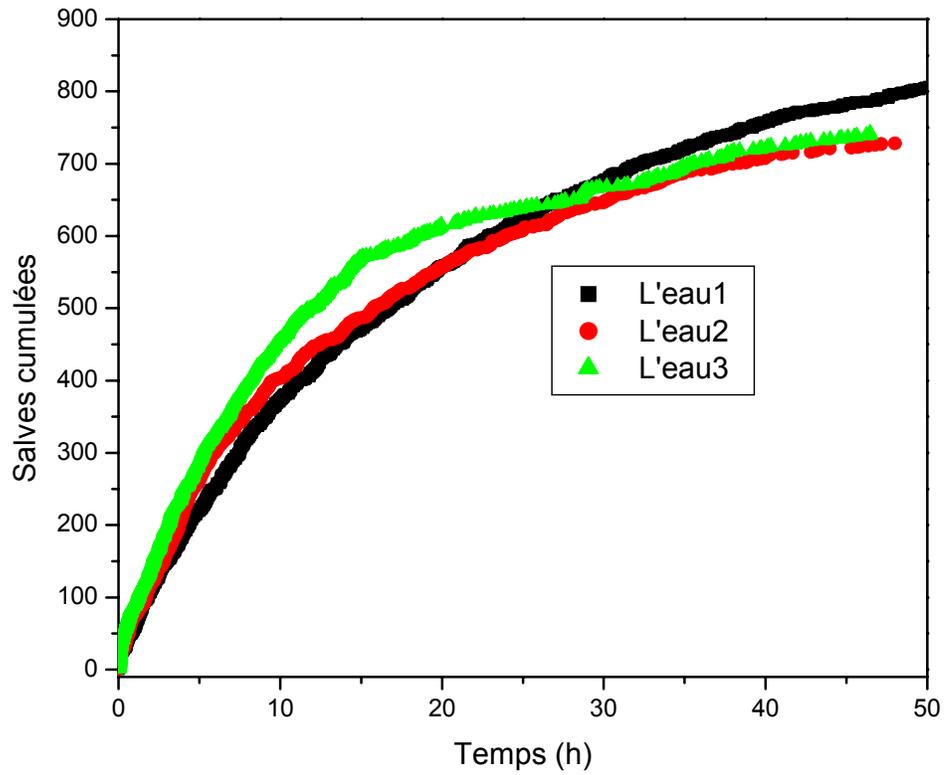
*Figure 1 : Evolutions de l'activité acoustique pour une solution diluée de  $\text{CaCl}_2$  et d'acide citrique (adsorption chimique)(a) ; et une solution diluée d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d'acide citrique (adsorption physique)(b) .*

# *Annexe V*

*Drainage d'un matériau poreux modèle*

# *Annexe VI*

*La reproductibilité des essais du séchage d'un matériau poreux modèle imbibé avec de l'eau*



*Figure 1 : Evolutions de l'activité acoustique pour séchage d'un matériau poreux modèle imbibé avec de l'eau*