

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences – Technologie - Santé
Faculté des Sciences et Techniques
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N° [99]

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Joseph HENON

le 11 Juillet 2012

Elaboration de matériaux poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée

Thèse dirigée par **Sylvie ROSSIGNOL**

Codirigée par **Arnaud ALZINA** et **Joseph ABSI**

JURY :

Rapporteurs :

Fabien FRIZON

Docteur, HDR, CEA, Marcoule

Alexis BEAKOU

Professeur des Universités, IFMA, Clermont-Ferrand

Examineurs :

Patrick DUDOIGNON

Professeur des Universités, HYDRASA, Poitiers

Laurent GUILLAUMAT

Professeur des Universités, Arts et Métiers ParisTech,
Angers

Encadrants :

Arnaud ALZINA

Maître de Conférences, GEMH, Limoges

Sylvie ROSSIGNOL

Professeur des Universités, GEMH, Limoges

Invités :

David Stanley SMITH

Professeur des Universités, GEMH, Limoges

Joseph ABSI

Professeur des Universités, GEMH, Limoges

A mes parents, Catherine et Jean-Pierre, mais aussi à Yasmine, ma compagne,

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH) dans les nouveaux locaux du Centre Européen de la Céramique (CEC).

Je remercierai en premier lieu le Professeur David Stanley SMITH de m'avoir permis d'intégrer ce laboratoire.

Ensuite je tiens à remercier mes encadrants Madame Sylvie ROSSIGNOL, Monsieur Arnaud ALZINA et Monsieur Joseph ABSI pour leur encadrement, leur disponibilité, et l'apport de leurs compétences et de leur soutien durant ces trois années.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur Fabien FRIZON (Docteur HDR au CEA Marcoule) et à Monsieur Alexis BEAKOU (Professeur des Universités et directeur de recherche à l'IFMA de Clermont-Ferrand) pour avoir jugé ce travail, ainsi qu'à Monsieur Patrick DUDOIGNON (Professeur des Universités, HYDRASA, Poitiers) et Monsieur Laurent GUILLAUMAT (Professeur des Universités, Arts et Métiers ParisTech, Angers) pour leur participation au jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Jean-Philippe GARNIER (à qui je souhaite une bonne retraite) et Monsieur Benoit Merckx pour la collaboration et le temps qu'ils ont consacré aux explications et aux mesures de conductivité thermique via la méthode du fil chaud. De la même façon je remercie Monsieur Stephen HEDAN et Monsieur Arnaud GERMANEAU pour l'observation des échantillons par tomographie X. Il ne faut pas oublier Monsieur Philippe AYRAULT qui a consacré du temps à la caractérisation des mousses par adsorption/désorption d'azote sans succès.

Je m'adresse également à tous les membres du laboratoire et au personnel de l'ENSCI en les remerciant pour leur aide et leur bonne humeur. Je souhaite bonne retraite à Gérard LABORDERIE.

A titre personnel et amical, je remercie Mr Smith pour sa bonne humeur et son humour. J'associe également les personnes suivantes à ces remerciements pour les bons moments passés : Ahmad (mollets d'acier), Arnaud (merci pour tout ce que j'ai appris), Charles (merci pour la vanille), Cyrielle (un petit tour aux urgences ?), Fabrice (le surfeur), Fahouzi (attention aux

doigts !), Fateh (le calcoul), Fayza (des jumeaux bravo), Hervé (Vectio aime vin mousseux), Ismail (narvalo), Julie (faut mettre des posters à Nantes), Julien (Mr sorÔ !!), Séka (quoi ca ?), Monique (félicitations pour ton bébé), Younes (je trop fort la ?), Youva (toujours là pour réparer les voitures).

Enfin, j'aimerais terminer par mes parents et à ma famille pour leur soutien, et surtout
Yasmine ma compagne.

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	1
I. Introduction.....	3
II. Phénomènes thermiques dans les matériaux poreux	3
1. Généralités.....	3
2. Conduction thermique à l'échelle atomique dans une céramique solide	3
3. Transfert thermique dans le cas des matériaux poreux	6
III. Les matériaux poreux géopolymères	7
1. Les matériaux poreux et la porosité	7
2. Propriétés et applications des matériaux poreux	8
3. Procédés d'élaboration d'un matériau poreux.....	9
4. Cas des matériaux poreux géopolymères	10
IV. Modélisation analytique du comportement thermique des matériaux poreux	15
1. Approximation de la conductivité thermique par modèles simples théoriques d'association de phases	15
2. Modèles théoriques dans le cas d'inclusions de géométries simples	16
3. Modèles théoriques dans le cas d'une porosité connectée	18
4. Les modèles empiriques	19
5. Bilan des différents modèles analytiques	19
V. Modélisation numérique du comportement thermique des matériaux poreux	20
1. Introduction	20
2. La méthode des éléments finis (FEM)	21
3. Applications de la méthode en thermique des matériaux poreux	23
4. Post traitement et méthode d'homogénéisation	26
VI. Objectifs du travail	27
CHAPITRE II. OUTILS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES	38
I. Protocole expérimental.....	41
1. Matières premières utilisées	41
2. Protocole de synthèse des mousses	42
3. Nomenclature	43
II. Techniques de caractérisation du matériau.....	43
1. Suivi de la formation de la mousse	43
2. Détermination de la taille des pores	44
3. Analyse thermique	45
4. Propriétés physico-chimiques	45
III. Conductivité thermique du matériau final.....	46
1. La méthode du fluxmètre	46
2. La méthode flash laser	48
3. La méthode du fil chaud.....	49
IV. Outils de simulation numérique	51
1. Construction	51
2. Maillage.....	51
3. Calcul thermique	52
CHAPITRE III. CONTROLE DE LA POROSITE DES MOUSSES.....	54
I. Introduction.....	57
II. Influence des paramètres externes	57
1. Température	57

2. Cycles de températures	64
3. Interaction mousse / moule	68
4. Interaction mousse / air : surface d'échange	69
III. Influence des paramètres internes	72
1. Fumée de silice.....	72
2. Influence du silicate et du cation.....	74
3. Mise en évidence de la teneur en eau	77
IV. Discussion des différents paramètres influençant la formation de la mousse	78
V. Aspect cinétique	80
1. Aspect cinétique des cycles de température.....	81
2. Influence du diamètre sur la croissance de la mousse.....	84
VI. Conclusion	86
CHAPITRE IV. CONDUCTIVITE THERMIQUE DES MOUSSES	
GEOPOLYMERES	90
I. Introduction.....	93
II. Analyse de la microstructure des échantillons	93
1. Echantillons sélectionnés	93
2. Détermination du taux de porosité des mousses	94
3. Analyse d'images des échantillons de mousse	95
III. Conductivité thermique d'échantillons de mousses	107
1. Rôle de l'échantillonnage sur la valeur de la conductivité thermique	107
2. Comparaison des méthodes de mesure et validation des valeurs de conductivités thermiques	110
3. Bilan des mesures de conductivité thermique	110
IV. Discussion analytique	111
1. Approche analytique simple.....	112
2. Approche analytique multi-échelle	117
V. Conclusion	121
CHAPITRE V. APPROCHE NUMERIQUE.....	124
I. Introduction.....	127
II. Démarche de l'étude numérique.....	127
1. Problématique	127
2. Objectifs et moyens mis en œuvre	128
III. Construction du VER.....	130
1. Principe général.....	130
2. Construction virtuelle de la porosité au sein du VER	131
3. Assemblage du VER et opérations de maillage	135
IV. Calcul thermique 3D.....	136
1. Homogénéisation et équations mathématiques	136
V. Résultats	139
1. Données expérimentales de l'échantillon A.....	139
2. Finesse du maillage et convergence sur la valeur de λ_s	142
3. Calcul de la pseudo-conductivité thermique du premier réseau de pores :.....	143
4. Prise en compte du second réseau de pores et calcul du λ_s	144
VI. Conclusion	147
CONCLUSION GENERALE.....	150
DOCUMENTS ANNEXES	156

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux poreux sont souvent utilisés car leurs nombreuses propriétés les positionnent dans de vastes secteurs industriels (isolation, filtration, catalyse...). Plus particulièrement, dans le domaine de l'habitat, la propriété recherchée concerne l'isolation thermique. En effet, le développement de nouveaux matériaux isolants pour le bâtiment est aujourd'hui un enjeu important. L'interdiction de certains isolants a effectivement conduit à la recherche de matériaux alternatifs toujours plus performants. La plupart des matériaux développés pour l'isolation thermique sont donc des matériaux hautement poreux. Le fait d'augmenter le taux de porosité permet de diminuer la conductivité thermique mais abaisse la tenue mécanique. Par conséquent, un compromis doit être trouvé en fonction de l'application visée.

Cette thèse fait suite à la thèse d'Elodie Prud'homme portant d'une part sur l'optimisation de compositions de géopolymères denses ou poreux à partir de plusieurs argiles et d'autre part sur l'étude de leurs formations en relation avec l'influence du cation alcalin ainsi que de renforts. Les matériaux poreux utilisés sont fabriqués par ajout de fumée de silice au sein d'une composition géopolymère. Cette fumée de silice entraîne une production de dihydrogène qui formera la porosité. La mousse élaborée à température modérée possède les avantages d'un géopolymère et une faible conductivité thermique de par sa porosité. De plus, parmi tous les procédés de fabrication de matériaux poreux, ce procédé ne nécessite pas de traitement thermique coûteux puisque la consolidation intervient lors des réactions de polycondensation. Lors de la mise au point de la formulation de la mousse géopolymère, le contrôle de la structure poreuse et de sa répartition n'a pas été abordé. Compte tenu des propriétés thermiques prometteuses, il apparaissait judicieux de se focaliser sur le contrôle de la porosité et de comprendre ses interactions avec les valeurs de la conductivité thermique. Afin de pouvoir apporter des compléments sur la pertinence des modèles analytiques, une orientation vers des études par simulation numérique semblait inéluctable.

Pour répondre à cette problématique, cette thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le chapitre 1 présente une synthèse bibliographique des différents phénomènes thermiques intervenant au sein d'un matériau céramique poreux, des généralités sur les mousses géopolymères et des différents modèles analytiques de conductivité thermique. Le second chapitre traite des outils expérimentaux comme les méthodes d'élaboration et de caractérisations physico-chimiques et de l'évaluation de la conductivité thermique. Le troisième chapitre est dédié à l'élaboration et au contrôle de la porosité de la mousse au travers des cinétiques de réactions afin d'obtenir des échantillons à porosité contrôlée. Le quatrième chapitre traite de la caractérisation morphologique et de l'évaluation de la conductivité thermique des mousses géopolymères. Une démarche analytique multi-échelle sera présentée afin de pouvoir prédire la

valeur de la conductivité du squelette solide. Toutefois les hypothèses des modèles analytiques étant rarement respectées, le dernier chapitre est justifié par l'apport de la simulation numérique.

CHAPITRE I. SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION.....	3
II. PHENOMENES THERMIQUES DANS LES MATERIAUX POREUX.....	3
1. Généralités	3
2. Conduction thermique à l'échelle atomique dans une céramique solide	3
3. Transfert thermique dans le cas des matériaux poreux	6
III. LES MATERIAUX POREUX GEOPOLYMERES.....	7
1. Les matériaux poreux et la porosité	7
2. Propriétés et applications des matériaux poreux	8
3. Procédés d'élaboration d'un matériau poreux.....	9
4. Cas des matériaux poreux géopolymères	10
IV. MODELISATION ANALYTIQUE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MATERIAUX POREUX.....	15
1. Approximation de la conductivité thermique par modèles simples théoriques d'association de phases.....	15
2. Modèles théoriques dans le cas d'inclusions de géométries simples.....	16
3. Modèles théoriques dans le cas d'une porosité connectée	18
4. Les modèles empiriques	19
5. Bilan des différents modèles analytiques	19
V. MODELISATION NUMERIQUE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MATERIAUX POREUX.....	20
1. Introduction	20
2. La méthode des éléments finis (FEM)	21
3. Applications de la méthode en thermique des matériaux poreux	23
A. Travaux sur la détermination de la conductivité thermique 3D via un calcul numérique 2D	23
B. Travaux utilisant des géométries représentatives simples.....	24
C. Travaux de reconstruction de géométries 3D d'un matériau poreux	24
D. Conditions initiales et aux limites	26
4. Post traitement et méthode d'homogénéisation	26
VI. OBJECTIFS DU TRAVAIL	27

I. Introduction

La conductivité thermique au sein d'un matériau poreux dépend des conductivités respectives de la partie solide et de la phase gazeuse. L'étude de cette propriété nécessite donc de comprendre le transfert de chaleur au sein du solide, mais aussi l'influence de l'organisation spatiale de la porosité. La porosité et la nature du squelette solide dépendant du procédé de fabrication, ce chapitre bibliographique traite des notions de transfert thermique mais également des matériaux poreux.

II. Phénomènes thermiques dans les matériaux poreux

1. Généralités

Selon les principes fondamentaux de la thermodynamique [1 - 2], le transfert d'énergie s'explique par les interactions d'un système avec l'extérieur. Il existe trois modes de transferts thermiques au sein d'un matériau [3], le transfert par conduction, convection, rayonnement. Le rayonnement est issu de l'interaction entre une onde électromagnétique et le matériau. Ce mode de transfert devient non négligeable au sein des solides à haute température [4]. La convection intervient entre une surface et un fluide [4] et donc dans les pores. Enfin, la conduction se fait par propagation de chaleur au sein du corps concerné. Ce transport d'énergie thermique, au sein d'un matériau solide, est assuré par : les photons, les électrons et les phonons. Enfin la thermodynamique statistique [5] traite des différences entre une considération macroscopique ou microscopique des phénomènes. Dans le cadre de matériaux poreux, l'aspect microscopique est en relation avec la structure chimique du solide et sa porosité éventuelle. D'un point de vue macroscopique, l'organisation de la porosité joue un rôle majeur sur les phénomènes thermiques [6].

2. Conduction thermique à l'échelle atomique dans une céramique solide

La conduction thermique intervient aux échelles atomiques et moléculaires. Dans le cas des matériaux céramiques non conducteurs, le transfert de chaleur par conduction est assuré par les vibrations atomiques. Les interactions phonon-phonon gouvernent la propagation de chaleur et certains paramètres propres à chaque solide peuvent perturber cette propagation.

a) Interactions phonon-phonon

Le phonon étant considéré comme une quasi-particule, le concept du gaz de phonons répond donc aux phénomènes d'interactions particulières. Ainsi, du fait de la non anharmonicité

du réseau, des collisions peuvent intervenir entre phonons et leur contribution à la conductivité thermique est non négligeable. Pour des phonons incidents \vec{k}_1 et \vec{k}_2 il existe deux types de collisions représentées à la Figure I.1 Le processus « umklapp » n'intervient pas à basse température mais il est prépondérant aux hautes températures dû au grand nombre de vibrations. Les interactions phonon-phonon augmentent la résistance thermique des matériaux.

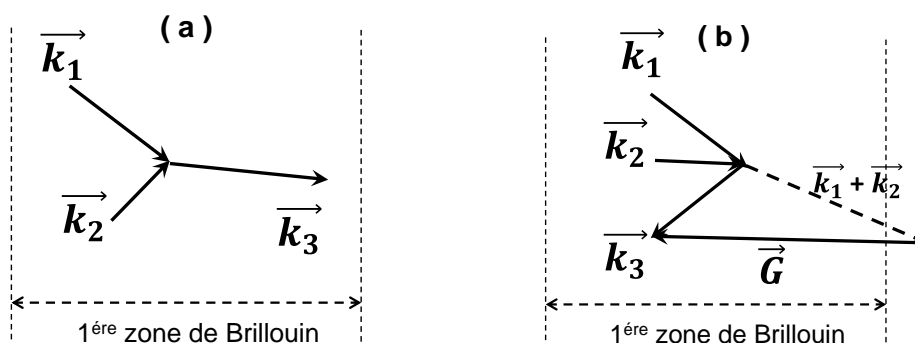


Figure I.1 : Collisions entre phonons de type (a) normale et (b) Umklapp

b) Chaleur spécifique

La capacité calorifique à volume constant (équation I-1) traduit la variation d'énergie interne avec la température. Elle possède une importance en régime transitoire. L'énergie interne à une température d'équilibre, pour un solide, est donnée par la somme des énergies des phonons à cette température. L'expression de l'énergie interne totale U est calculée en intégrant l'énergie interne associée à chaque mode ω , sur le nombre de modes normaux de vibrations par fréquence ω et aussi appelée densité d'états vibrationnels $D(\omega)$ (équation I-2). Le modèle d'Einstein faisant l'approximation d'une fréquence unique pour toutes les vibrations donne une expression du C_v correcte uniquement pour les branches optiques (ANNEXE 1). Le modèle de Debye, lui, tient compte de la densité d'état $D(\omega)$ avec l'approximation de Debye sur la loi de dispersion ($\omega = v_{son}k$).

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{Equation.I-1}$$

$$U = \int \langle N(\omega) \rangle \hbar D(\omega) \omega d\omega \quad \text{Equation.I-2}$$

Dans le cas d'un cristal cubique monoatomique de dimension L , pour N_m mailles considérées, et pour des modes transverses et longitudinaux de même comportement, la chaleur spécifique à partir du modèle de Debye s'écrit selon l'équation I-3 :

$$C_v = 9N_m k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{Equation.I-3}$$

Avec le changement de variable $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$, ω_D la fréquence de Debye définissant la limite haute au-delà de laquelle les modes de vibrations ne sont pas occupés et θ_D la température de Debye

La capacité calorifique globale d'un matériau dépend donc de la température et de sa composition atomique.

c) Conductivité thermique

La relation de Fourier (équation I-4) traduit la conductivité thermique d'un solide. Un gradient de température au sein d'un matériau crée un transfert d'énergie par conduction sous forme d'un flux de chaleur ϕ proportionnel au gradient de température et à la conductivité thermique du matériau λ :

$$\phi = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T) \quad \text{Equation.I-4}$$

Dans le cas d'un gaz ou d'un liquide, le transfert de chaleur par conduction se fait par collisions de particules mobiles entre elles. La relation issue de la théorie cinétique des gaz [7] donne l'expression de la conductivité thermique en fonction de la vitesse moyenne des particules, de la capacité calorifique et le libre parcours moyen des particules c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions (équation I-5) :

$$\lambda = \frac{1}{3} C \bar{v} l \quad \text{Equation.I-5}$$

Où C représente la capacité calorifique du gaz, \bar{v} la vitesse de groupe et l le libre parcours moyen entre collisions

Dans le cas des céramiques non conductrices, le mouvement n'étant pas possible, la propagation de chaleur se fera donc par vibrations du réseau ou par rayonnement à haute température. L'expression de la conductivité thermique s'exprime donc en fonction d'une somme de contributions de chaque mode ω (équation I-6) :

$$\lambda = \frac{1}{3} \int C(\omega) v(\omega) l(\omega) \quad \text{Equation.I-6}$$

Où C (ω), v (ω) et l (ω) représentent respectivement les contributions de chaque mode de vibration ω des capacités calorifiques, de la vitesse de groupe et du libre parcours moyen.

d) Conductivité thermique du matériau réel

De nombreux facteurs font que la conductivité thermique du matériau réel est plus faible que celle du cristal parfait. Dans le cas de céramiques, la nature du solide, le dimensionnement, les défauts, les joints de grains et les interactions entre phonons perturbent la conductivité thermique. D'après la relation de dispersion $\omega=f(k)$ (ANNEXE 1), lorsque k tend vers zéro, il est notable que la propagation des vibrations dépend des caractéristiques du cristal. La propagation sera plus rapide pour un cristal simple avec un seul type d'atome, mais également au sein d'une structure possédant des atomes de faible masse, ou encore avec de fortes liaisons interatomiques. A titre d'exemple, le diamant présente une conductivité thermique élevée et de $2000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K alors que le graphite présentera des valeurs de conductivité thermique fortement anisotropes du fait de sa texturation [8]. Dans le cas de matériaux cristallisés, la résistance aux joints de grains contribue à diminuer la conductivité thermique dans le solide [9].

Cependant, dans le cas d'un matériau amorphe, la propagation des ondes est gouvernée par le caractère aléatoire de l'organisation des atomes qui perturbe le transfert de chaleur par interaction des phonons (diffusion), tendant à diminuer la conductivité thermique. La contribution des phonons est donc plus faible dans le cas d'un matériau amorphe et la conductivité thermique du matériau sera alors modifiée.

3. Transfert thermique dans le cas des matériaux poreux

Plusieurs phénomènes peuvent intervenir au sein d'un pore. Ces phénomènes dépendent de la géométrie et de la taille de celui-ci mais également de la température de son gaz. Les trois modes de transfert de chaleur ne seront pas tous abordés ici. Seul le transfert par conduction sera traité car la température de l'étude est la température ambiante (pas de rayonnement) et les conditions permettant de négliger la convection sont réunies.

a) Transfert par conduction

L'équation de la chaleur relative à la conduction en régime instationnaire (équation I-7), issue d'un bilan énergétique et de la loi de Fourier, pour un matériau homogène et isotrope, s'écrit :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \Delta T = P \quad \text{Equation.I-7}$$

Avec ρ , C , λ respectivement la masse volumique, la chaleur spécifique et la conductivité thermique du matériau, P une éventuelle création de chaleur en Watt

Cette équation s'applique dans chacune des phases du matériau pour la conduction. De plus ρ et C prennent une importance lors du régime instationnaire car ils influencent le temps d'atteinte de l'équilibre thermique. La conductivité λ ne dépendra dans le cas d'un matériau poreux que des

conductivités respectives de chaque « phase » et de leur organisation spatiale. En revanche, en régime stationnaire, c'est cette donnée qui est importante.

b) Influence de la porosité sur les transferts thermiques

L'influence de la géométrie de la phase dispersée, ici les pores, n'est négligeable que si les conductivités des deux phases sont différentes d'un facteur 100 ou plus [10]. Dans le cas de l'étude présentée, les pores sont constitués d'air sec avant mesure, dont la conductivité retenue est égale à $0.026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur étant basse, la présence de pores contribue à diminuer la conductivité thermique des mousses. A titre d'exemple, une première approximation de la conductivité thermique du squelette solide d'un géopolymère pur est de l'ordre de $1,0 - 1,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et dépend du cation [11]. Dans ce cas la différence entre les conductivités thermiques du squelette solide et des pores n'est que d'un facteur 50, cela signifie qu'il faut tenir compte des géométries particulières que peut présenter la phase poreuse. Enfin, la convection peut intervenir si le gradient de température et la taille des pores sont suffisants [12]. Il est admis qu'elle est négligeable pour des pores de taille inférieure à 4 mm [13].

Un autre phénomène peut apparaître pour des tailles de pores nanométriques : il s'agit de l'effet Knudsen [14], connu pour les matériaux de type aérogels [15], qui abaisse fortement la conductivité thermique du gaz au sein de pores.

La conductivité thermique d'un matériau poreux dépend de la composition de son squelette solide et sa porosité. La taille des pores, leur forme, mais également la proportion et l'organisation du réseau poreux sont des paramètres importants. A température ambiante et pour des pores de taille inférieure à 4 mm, la conduction est le transfert thermique majoritaire. Cela dit, en présence de pores nanométriques, l'effet Knudsen ne doit pas être négligé.

III. Les matériaux poreux géopolymères

1. Les matériaux poreux et la porosité

Un matériau est dit « poreux » lorsque sa proportion en pores, c'est-à-dire lorsque son taux de porosité est supérieur à 15-20 % de son volume total. La porosité peut se présenter sous différentes formes et selon deux catégories de pores :

- les pores dits « ouverts » qui présentent des connexions avec l'extérieur du matériau
- les pores « fermés » qualifiés ainsi car isolés et emprisonnés dans le matériau

La porosité ouverte peut être pénétrante si elle relie au moins deux faces du matériau poreux. Enfin la connectivité de deux pores sur le plan thermique est un aspect important. Toutes ces particularités sont illustrées Figure I.2.

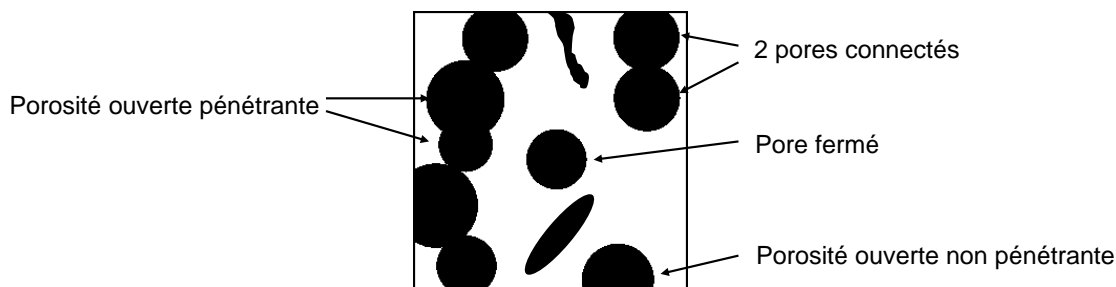


Figure I.2 : La porosité au sein d'un matériau poreux

L'IUPAC¹ recommande pour la chimie, en fonction de la taille des pores, la délimitation reportée à la Figure I.3a selon le type de porosité [16]. Une deuxième nomenclature en relation avec les états physiques de l'eau qui serait contenu dans les pores [17] est utilisée pour les matériaux à caractère hygroscopique. Cette dernière est préférable dans le cas des mousses étudiées car elle permet de scinder la porosité en trois.

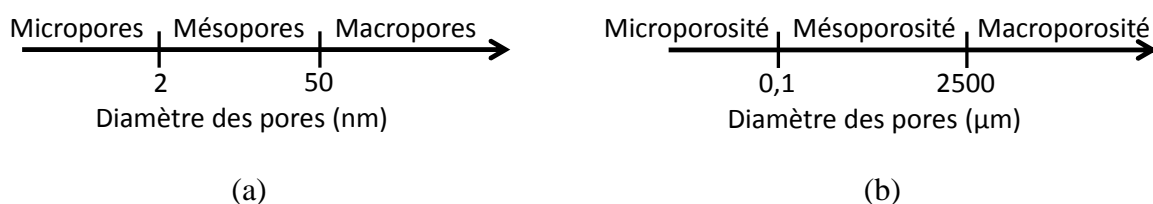


Figure I.3 : Nomenclatures relatives au diamètre des pores de (a) l'IUPAC et (b) en relation avec le type d'eau contenue en leur sein

2. Propriétés et applications des matériaux poreux

L'intérêt d'élaborer un matériau poreux est justifié du fait de sa large gamme de propriétés d'usage [18]. Chacune dépend étroitement de la microstructure de son squelette solide c'est-à-dire de sa nature chimique [19], mais aussi fortement de la distribution spatiale de sa porosité [20]. En effet l'organisation des pores, mais aussi leur morphologie et leur composition, ont un fort impact sur la conductivité thermique [6]. Les matériaux céramiques poreux sont par ailleurs classés selon la forme de ses pores : les matériaux à porosité cellulaire, les membranes et les

¹ International Union of Pure And Applied Chemistry: www.iupac.org

matériaux fibreux [21]. Au niveau de ces propriétés, un matériau poreux présente toujours l'avantage d'avoir une faible densité apparente par rapport au matériau constituant le squelette solide [22]. De plus, un matériau poreux peut présenter d'autres propriétés comme une haute perméabilité [23], une faible conductivité thermique [24] ou d'autres propriétés selon l'application [25 - 26 - 27 - 28 - 29].

3. Procédés d'élaboration d'un matériau poreux

Il existe différentes façons de créer un matériau poreux [30]. Chaque procédé est plus ou moins coûteux mais donne des résultats variés notamment du point de vue du type de porosité et de son contrôle plus ou moins facile selon la méthode. En règle générale [31], la porosité est soit issue de l'élimination d'un composé introduit au sein d'une matrice, soit par introduction d'un gaz au sein d'une solution, soit par consolidation d'une poudre, ou enfin avec des méthodes « originales ».

a) Les méthodes sacrificielles ou de type inclusion

La méthode par imprégnation [32] est très utilisée pour créer des matériaux cellulaires macroporeux. Elle consiste à tremper une structure cellulaire (ex : mousse de polyuréthane) dans une suspension afin d'obtenir une structure de matériau semblable. La suspension est retirée des cellules de « l'éponge » et doit donc être assez fluide pour s'extraire, mais doit aussi avoir des propriétés rhéofluidifiantes pour qu'une couche reste sur la structure. Des additifs [33] peuvent être ajoutés pour modifier la rhéologie des suspensions. Puis, il faut une étape de séchage et d'élimination du corps cellulaire. Une autre méthode consiste à mélanger un corps sacrificiel liquide ou solide [34] dans une matrice [35] puis de l'éliminer après consolidation de celle-ci. La réplique négative du corps sacrificiel est obtenue ce qui donne une porosité identique au corps.

b) Les méthodes de formation in situ

Il s'agit ici d'amener un gaz dans une suspension [36]. Ce gaz peut être introduit mécaniquement par agitation en présence d'agents moussants ou par injection [37], ou par une réaction chimique au sein de la suspension [38]. Les porosités obtenues sont macroscopiques et dépendent des mécanismes d'interaction liquide-solide-gaz (ANNEXE 2). Certains additifs tels que les tensioactifs ou surfactants permettent de contrôler les taux de porosité mais aussi la morphologie des pores.

c) Fabrication de matériaux poreux par consolidation

La manipulation du frittage de poudres pressées peut s'avérer très efficace pour réaliser un matériau poreux. Dans ce procédé, l'utilisation de températures inférieures à celle d'un frittage classique de densification permet de ne pas densifier le matériau tout en donnant une tenue mécanique [39].

d) Les autres méthodes

D'autres procédés chimiques ou de mise en forme comme le gel casting [40], différentes techniques d'assemblage [41 - 42], la lixiviation [43] ou encore le freeze-casting [44] peuvent être utilisés pour synthétiser des matériaux poreux.

Le procédé utilisé dépendra du type de matériau requis et de son application qui imposera la distribution poreuse dimensionnelle. Un procédé de formation in-situ entraînera des porosités hétérogènes alors que la méthode sacrificielle permettra de contrôler parfaitement la structure finale. Enfin sur le plan énergétique, tous ces procédés sont différents puisque certains possèdent des étapes coûteuses comme l'utilisation d'additifs chimiques ou des traitements thermiques.

4. Cas des matériaux poreux géopolymères

a) Généralités sur les géopolymères

Les géopolymères sont des matériaux liants constitués d'un réseau tridimensionnel amorphe et sont qualifiables de polymères minéraux. Ils peuvent être élaborés à température ambiante par activation alcaline d'aluminosilicates ou en milieu acide comme les géopolymères de type phosphate ou encore silico-phosphate. Des réactions de polycondensation sont responsables de sa consolidation [46]. L'historique du développement des systèmes alcali-activés est bien décrit par D. M. Roy [45]. C'est Mr. Davidovits [46], qui baptisa et breveta cette classe de matériaux « géopolymères » en 1978. Des études antérieures à cette date portaient cependant sur l'activation alcaline des systèmes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [47 - 48].

Les géopolymères sont très intéressants car ils peuvent être produits à faible coût [49] et être formulés à partir d'un grand nombre de minéraux naturels [50]. De plus, ils possèdent des propriétés diverses [51] comme leur forte résistance aux attaques acido-basiques [52], un impact réduit controversé en terme d'émission de CO_2 [53] et des résistances à la compression très intéressantes [54] ou encore une stabilité thermique jusqu'à des températures pouvant atteindre 1200°C [55]. Un autre emploi en tant que liant ou matrice dans des matériaux composites leur vaut des applications possibles dans plusieurs secteurs [56 - 57] et en particuliers dans le bâtiment [58].

A titre d'exemple, le Pr. Davidovits, en étudiant les pierres de pyramides égyptiennes, a abordé la durabilité dans le temps en émettant l'hypothèse de certaines constructions par coulage et non par taille [59]. Néanmoins l'archéologie soutient l'antithèse par de forts arguments, notamment par la présence des Moai sur l'île de Pâques. Les récents travaux de McKenzie et al. [60] mettent aujourd'hui encore le doute sur leur mise en forme.

b) Structure et nomenclature des géopolymères

La structure du géopolymère est majoritairement amorphe. Les études de la structure moléculaire des géopolymères ont donné lieu à des nomenclatures. La première, établie par le Pr. Davidovits, est calquée sur les polymères et représente donc les trois entités de base qui sont répétées aléatoirement dans le réseau tridimensionnel final constitué de tétraèdre de SiO_4 et de $MAIO_4$ (M un cation alcalin monovalent) dans le cas d'un matériau aluminosiliceux : les polysialates. Ces entités sont présentées dans la Figure I.4 selon les valeurs de z et du rapport Si/Al.

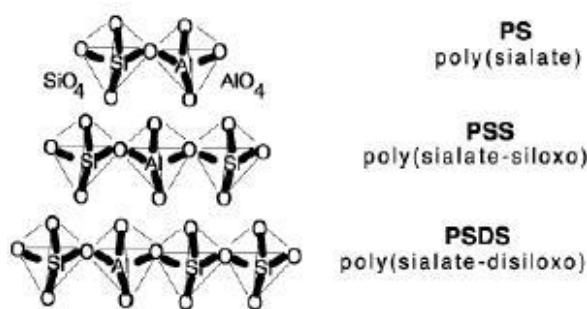


Figure I.4 : Exemples de structures d'un géopolymère selon son rapport molaire Si/Al

L'appellation précise d'un polysialate dépend du nombre et de l'emplacement des atomes de silicium et d'aluminium présents et leur formule générale est donnée par l'équation I-8 :



Avec M, le cation monovalent utilisé, p le degré de polycondensation, z entier tel que $1 \leq z \leq 3$, et w le degré d'hydratation.

c) Mécanismes de formation d'un géopolymère

L'enchaînement de tous les mécanismes permettant l'obtention d'un géopolymère n'est aujourd'hui pas encore élucidé. Historiquement, Glukhovsky [47] a proposé son modèle dans les années 50 pour les systèmes silico-alumineux. Son mécanisme a ensuite été complété et amélioré notamment grâce aux études sur les zéolites. Le mécanisme général admis fait intervenir tout d'abord une dissolution des espèces puis une réorganisation avec des réactions de polycondensation donnant lieu à une consolidation. La Figure I.5 présente une schématisation du mécanisme de géopolymérisation simplifié par Duxson et al. [61]. En premier lieu, en milieu aqueux alcalin, une étape de dissolution plus ou moins complète intervient avec la formation de monomères d'aluminates et de silicates par hydrolyse alcaline de l'aluminosilicate. Dans le cas d'un ajout d'une solution de silicate, la solution s'enrichit donc de nouveaux éléments.

Cette étape est un point clé de la géopolymérisation puisque c'est elle qui va produire les espèces en solution qui sont à l'origine de la formation de la structure. Les conditions d'équilibre de ces espèces [62] donnent lieu à la formation de dimères puis d'oligomères en solution. En concentration suffisante les oligomères se lient par condensation puis le réseau se réorganise, conduisant à la construction d'un réseau tridimensionnel. Une partie de l'eau reste piégée au sein du gel, ce qui aura pour effet d'entraîner une porosité au sein du matériau final. Enfin différents paramètres peuvent influencer sur chaque étape et donc sur l'ensemble du mécanisme réactionnel.

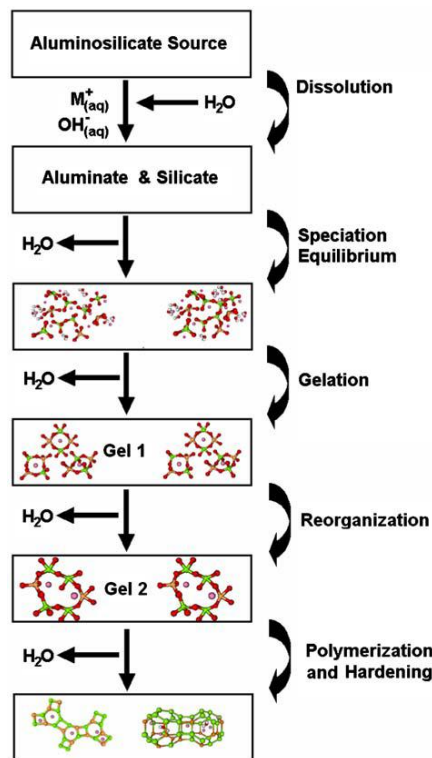


Figure I.5 : Mécanisme général de la géopolymérisation selon Duxson et al [61]

d) Travaux antérieurs sur les matériaux poreux géopolymères

Il est important de noter que peu de travaux dans la littérature concernent les mousses géopolymères.

Matériaux poreux à squelette géopolymérique

Le Pr. Davidovits avait déjà évoqué la fabrication de matériaux poreux à squelette géopolymère dans ses travaux dès 1981 avec l'utilisation d'agents porogènes de type peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou encore de perborate de sodium [49], introduits au sein d'un mélange géopolymère pré-condensé. Ces travaux ont débouché sur la commercialisation de la mousse

Trolit² [63] en 1999, de masse volumique apparente comprise entre 0,2 et 0,8 g.cm⁻³, de tenue thermique jusqu'à 1200°C et avec une conductivité thermique minimale de 0,037 W.m⁻¹.K⁻¹. Sur le même principe Bell et al. [64] a exploré les différentes gammes et les types de mousses obtenus par cette méthode. Récemment, Vaou et al. [65] a réussi par géopolymérisation de perlite à abaisser cette valeur à 0,030 W.m⁻¹.K⁻¹ ce qui rend ces mousses inorganiques compétitives sur le plan de l'isolation thermique face aux mousses organiques de type polystyrène expansé. Le-Ping et al. [66] a synthétisé des mousses géopolymères à partir d'aluminosilicate et d'acide phosphorique avec un faible ajout d'aluminium métallique (0,04-0,2%) en tant qu'agent porogène. Ces matériaux de porosité variable (40-85%) gardent leur propriétés mécaniques (6,5-10,5 MPa en compression) jusqu'à la température de 1200°C.

Parmi les méthodes sacrificielles ou de type inclusion, l'utilisation de cendres de type cénosphères creuses en tant qu'inclusions par Mei-Rong Wang et al. [67] permet par enrobage de celles-ci de créer des composites élaborés à température ambiante avec des porosités fermées sphériques de tailles variables et de taux de porosités très contrôlables (15-40 %). Enfin Okada et al. [68] proposent une méthode originale d'orientation de fibres d'acide polylactique de différentes tailles au sein d'un mélange géopolymère par extrusion. Les fibres sont ensuite éliminées soit par attaque alcaline à pH=12, soit par traitement thermique (180-330°C) ou réaction hydrothermale (180°C), pour laisser place à une porosité orientée. Ce type de porosité est alors intéressant pour sa grande capillarité.

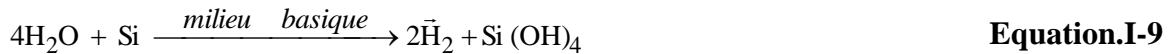
Enfin il est possible d'utiliser la porosité des mousses pour permettre l'incorporation de composés actifs ou encore le relargage de matière vers l'extérieur du matériau. Jämstorp et al. [69] utilise ainsi le géopolymère poreux pour libérer de l'oxycodone. Gasca-Tirado et al. [70] rend ces mousses photoactives par l'incorporation de manière originale de TiO₂ de type anatase.

Travaux antérieurs au sein du laboratoire

Au sein du laboratoire, les travaux menés par Prud'homme et al. [71] ont montré l'influence de l'ajout de fumée de silice en tant qu'agent porogène et la possibilité de former une mousse géopolymère à température modérée (> 70°C).

La synthèse de telles mousses est issue d'une composition géopolymère à base de metakaolin, d'hydroxyde alcalin et d'une solution de silicate alcalin, avec ajout de fumée de silice en tant qu'agent porogène. Une quantité de gaz (dihydrogène) est produit lors de la réaction chimique de silicium libre (en tant qu'impureté de la fumée) avec l'eau en milieu basique selon l'équation I-9.

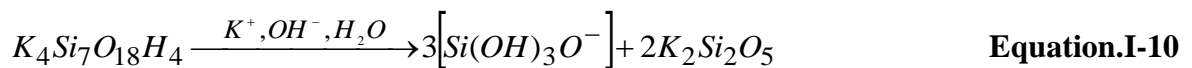
Deux compositions sont formulées, selon que le cation compensateur est de nature potassium K ou sodium Na.



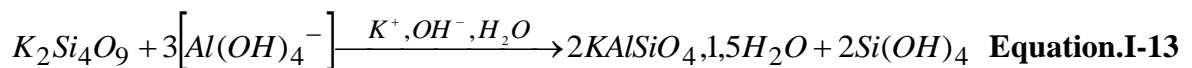
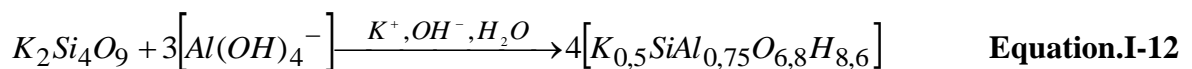
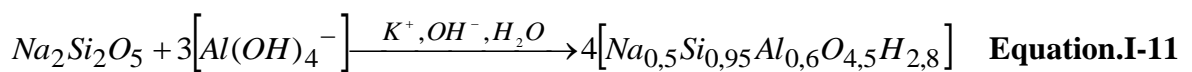
Il a été établi par une étude de stabilité en solution à différents valeurs de pH [72] que la mousse géopolymère n'est pas constituée à 100% d'une composition géopolymère. Dans le cas de la mousse sodium, le squelette solide est en majorité constitué de géopolymère (56,7%) avec d'autres phases comme SiO₂ (20,9%), Na₂Si₂O₅ (21,7%) et NaOH excédentaire (0,7%). Dans le cas de la mousse potassium, le squelette solide n'est constitué que de 48,6 % de géopolymère et les autres phases présentes sont SiO₂ (27,7%), K₂Si₂O₅ (18,9%), une zéolite (KAlSiO₄, 1,5H₂O ; 4%) et KOH excédentaire (0,8%).

D'après les travaux de Prud'homme et al. [72] les étapes de formation de la matrice géopolymère à base du cation M (K ou Na) tout au long du protocole d'élaboration sont les suivantes :

- i. après mélange de MOH et de silicate : formation de monomères de type Si(OH)₃O⁻ ou de M₂Si₂O₅ selon l'équation :



- ii. lors de l'introduction de la fumée de silice : dans le cas d'une mousse à base de potassium, une modification des espèces dans le domaine biphasé K₂Si₂O₅- K₂Si₄O₉
- iii. lors de l'ajout de metakaolin : la dissolution de celui-ci en espèces réactives (Al(OH)₄⁻ et la formation à partir de ces dernières du géopolymère selon le cation Na (équation I-11) et K (équation I-12) avec, à la différence de la mousse sodium, la création en plus de germes de zéolites dans la mousse à base de potassium (équation I-13) :



- iv. Dans le cas spécifique de la mousse un réseau siliceux amorphe est formé à partir de l'excès d'espèces silicatés.

Les premières mesures sur des mousses géopolymères synthétisées à partir de différents types d'aluminosilicates [24] ont montré le caractère isolant de mousses à base de sodium. Les valeurs de conductivités thermiques obtenues sont inférieures à 0,22 W.m⁻¹.K⁻¹ pour des taux de porosité

supérieurs à 65%. Dès lors ces travaux laissent entrevoir de meilleures propriétés thermiques en augmentant la porosité et en la contrôlant.

Les premiers travaux sur ces mousses géopolymères in situ ont montré leur potentialité en tant que matériau isolant. Cependant, la porosité de ces matériaux n'a pas été étudiée et il apparaît très opportun de se focaliser sur le contrôle de cette dernière.

IV. Modélisation analytique du comportement thermique des matériaux poreux

Dans un matériau poreux, la porosité ainsi que la répartition des différentes phases au sein du squelette influencent sa conductivité thermique. Pour un taux de porosité fixe, la forme et la taille des pores, ainsi que leur organisation spatiale, jouent un rôle majeur dans la propagation de chaleur. Ainsi des modèles analytiques ont été développés, empiriquement ou à partir d'analogies avec d'autres disciplines, afin de prédire la conductivité thermique effective λ_{eff} de matériaux multiphasés dans des cas simples. Seules la répartition des phases et la forme géométrique de leurs volumes sont simplement considérées, avec les hypothèses suivantes :

- les interfaces entre les phases sont négligeables, par conséquent la résistance thermique au niveau de celles-ci est considérée comme nulle
- une phase est considérée comme homogène sur son volume

Pour l'utilisation de ces modèles dans le cas d'un matériau poreux, considéré comme biphasé solide-gaz, la partie solide est indiquée « s » et la partie poreuse indiquée « p ».

1. Approximation de la conductivité thermique par modèles simples théoriques d'association de phases

a) Modèle série et parallèle

Ces modèles sont issus de la physique par analogie aux lois de résistances électriques équivalentes d'un circuit constitué de résistances en série ou en parallèles. Il est en effet possible [73 - 74] de considérer une succession de couches de phases, de conductivité thermique λ_i , traversées par un flux de chaleur unidirectionnel et permanent. Dans le cas parfait biphasé (Figure I.6), les couches sont limitées par des plans perpendiculaires à la direction du flux. Dans le cas d'une configuration série (Figure I.6 (a)), le flux traverse les couches successivement contrairement au cas parallèle (Figure I.6 (b)) où il traverse simultanément les deux couches.

L'épaisseur du matériau ainsi que la surface perpendiculaire au flux, toutes deux traversées par celui-ci sont notées respectivement e et S indicées, selon que le flux traverse plusieurs épaisseurs ou surfaces.

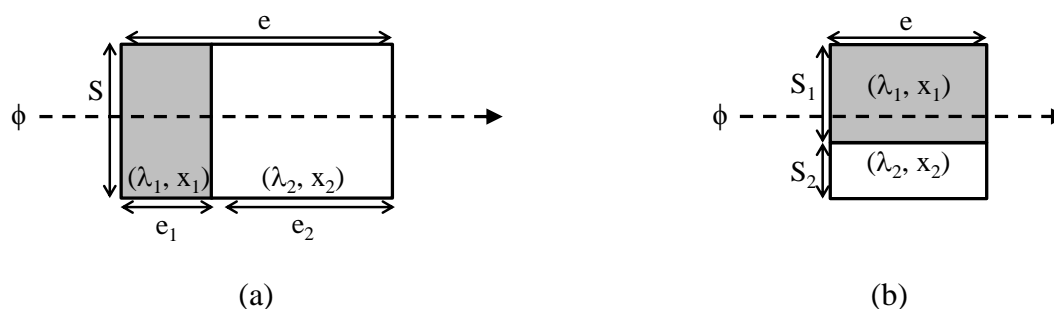


Figure I.6 : Schéma de principe des modèles (a) série (b) parallèle

Par correspondance avec la loi d'Ohm et en assimilant un milieu comme une résistance de valeur $R=e/\lambda S$, les équations I-14 et I-15 peuvent être écrites :

$$\frac{1}{\lambda_{eff}} = \frac{x_1}{\lambda_1} + \frac{x_2}{\lambda_2} \quad \text{Equation.I-14}$$

$$\lambda_{eff} = x_1 \lambda_1 + x_2 \lambda_2 \quad \text{Equation.I-15}$$

Cette méthode revient à utiliser une loi des mélanges des conductivités et résistivités respectives qui moyennent de façon inférieure et supérieure cette conductivité.

2. Modèles théoriques dans le cas d'inclusions de géométries simples

Les modèles séries et parallèles n'étant les meilleures approximations que pour un matériau bicouche ou multicouche, les modèles détaillés suivants vont prendre en compte les pores en tant qu'inclusion de formes simples au sein de la matrice solide.

a) Modèle de Maxwell-Eucken : cas de sphères

Le modèle de Maxwell [75] considère une matrice continue de conductivité thermique λ_m au sein de laquelle sont dispersées des particules sphériques de diamètre unique constituant la seconde phase, choisie comme étant des pores, dont la conductivité thermique sera donc notée λ_p . La condition sur les pores est un espacement suffisant (supérieur au diamètre des sphères) entre chacune, de telle sorte que le champ thermique d'une sphère n'influe pas sur ses voisines, quelle que soit la sphère considérée. Cette contrainte restreint donc l'utilisation de ce modèle à des porosités fermées et à des faibles taux de porosité inférieurs à 15-20 %.

L'expression de la conductivité thermique effective du matériau s'écrit, selon l'équation I-16 :

$$\lambda_{eff} = \lambda_s \frac{\lambda_p + 2\lambda_s + 2x_p(\lambda_p - \lambda_s)}{\lambda_p + 2\lambda_s + 2x_p(\lambda_s - \lambda_p)} \quad \text{Equation.I-16}$$

Un modèle élargi proposé par Eucken [76] avec l'idée d'un groupement de sphères proches en une sphère de même volume, de telle sorte que les conductivités thermiques soient quasi équivalentes, donne l'équation I-17 pour une faible proportion de sphères :

$$\lambda_{eff} = \lambda_1 \frac{1 + 2 \sum_i \left(x_i \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 + 2\lambda_1} \right)}{1 - \sum_i \left(x_i \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 + 2\lambda_1} \right)} \quad \text{Equation.I-17}$$

Ce modèle permet de discrétiser chaque sphère équivalente en i sphères de différents diamètres et de fraction volumique x_i .

b) Modèle de Rayleigh : cas de cylindres

Le modèle de Rayleigh [77] considère un réseau organisé de géométries cylindriques orientées perpendiculairement au flux. Ce réseau est englobé dans la phase matricielle (Figure I.7) avec les hypothèses du modèle de Maxwell. Ce modèle est souvent appliqué au cas de composites matrice-fibre mais peut être appliqué à des matériaux poreux à porosités percolantes.

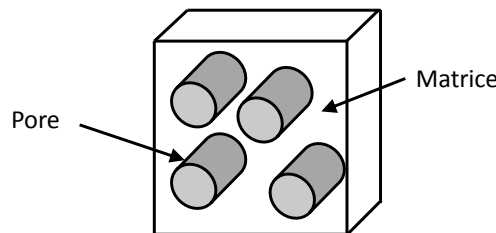


Figure I.7 : Schéma de la géométrie du modèle de Rayleigh

L'expression de la conductivité thermique d'une telle structure dans le cas d'inclusions poreuses est donnée par l'équation I-18 :

$$\lambda_{eff} = \lambda_s \frac{\lambda_p + \lambda_s + x_p(\lambda_p - \lambda_s)}{\lambda_p + \lambda_s + x_p(\lambda_s - \lambda_p)} \quad \text{Equation.I-18}$$

c) Modèle de Hashin et Shtrikman

Dans ce modèle, le matériau est biphasé et macroscopiquement homogène et ses deux phases sont nécessairement homogènes et isotropes. Ce modèle considère une matrice contenant des inclusions sphériques au sein desquelles le champ de température est considéré uniforme [78]. Les bornes supérieures et inférieures de la conductivité thermique encadrent au mieux la valeur qui serait obtenue dans un modèle ne tenant compte que de la fraction volumique des

phases (équation I-19). Ces limites deviennent rapprochées lorsque les conductivités des deux phases sont proches.

$$\lambda_1 + \frac{x_2}{\left(\frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{x_1}{3\lambda_1}\right)} < \lambda_{eff} < \lambda_2 + \frac{x_1}{\left(\frac{1}{(\lambda_1 - \lambda_2)} + \frac{x_2}{3\lambda_2}\right)} \quad \text{Equation.I-19}$$

d) Modèle de Schulz : pores non sphériques

Ce modèle s'applique aux matériaux poreux en prenant en compte la forme des pores et leur orientation [79 - 80]. Le modèle fait la distinction entre les porosités fermées et ouvertes. Dans le cas d'une porosité fermée, l'expression de la conductivité thermique en fonction du facteur de forme F (Figure I.8) et de l'angle α de l'orientation du pore par rapport au sens du flux, est donnée par l'équation I-20 :

$$\lambda_{eff} = \lambda_s (1 - x_p) \left[\frac{1 - \cos^2(\alpha)}{1 - F} + \frac{\cos^2(\alpha)}{2F} \right] \quad \text{Equation.I-20}$$

En considérant un pore elliptique, l'angle α est l'angle d'inclinaison du grand axe de l'ellipse par rapport au sens du flux thermique.

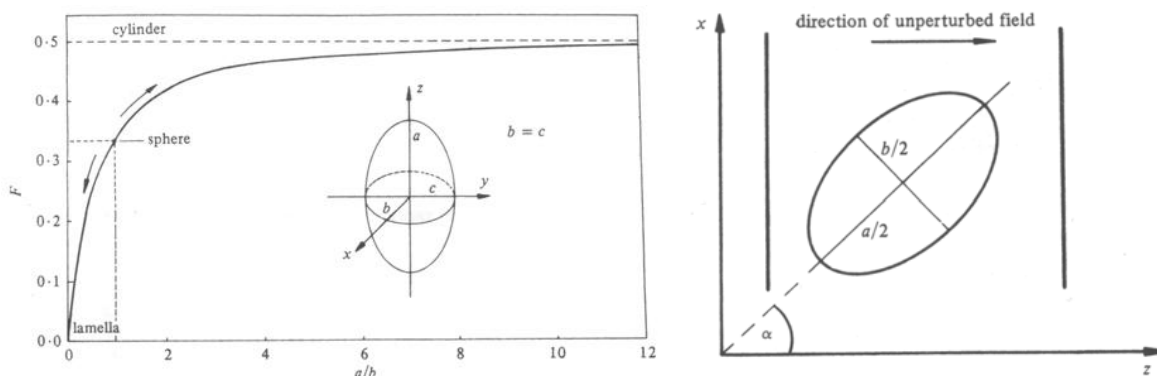


Figure I.8 : Facteur de forme selon la géométrie du pore et son inclinaison par rapport au flux thermique

3. Modèles théoriques dans le cas d'une porosité connectée

a) Modèle de Bruggeman-Landauer

Ce modèle, considérant deux phases 1 et 2 aléatoirement réparties, est basé sur la théorie du milieu effectif [81]. A partir d'un certain taux de phase la plus conductrice, celle-ci est suffisante pour traverser de façon continue le solide (appelé aussi percolation) et lui imposer sa valeur de conductivité thermique (Figure I.9).

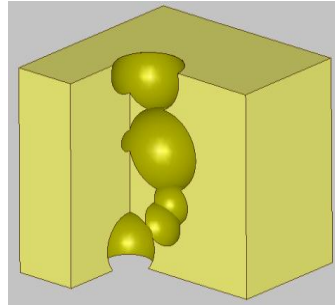


Figure I.9 : Phénomène de percolation au sein d'un matériau poreux

Le seuil de percolation qui marque la limite est généralement autour de 65-70% de phase la plus conductrice. Ce modèle, à la base pour le domaine électrique, est néanmoins appliqué en thermique et la conductivité thermique est alors donnée par l'équation I-21 :

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{4} \left[\lambda_1(3x_1 - 1) + \lambda_2(3x_2 - 1) + \sqrt{[\lambda_1(3x_1 - 1) + \lambda_2(3x_2 - 1)]^2 + 8\lambda_1\lambda_2} \right] \quad \text{Equation.I-21}$$

4. Les modèles empiriques

D'autres modèles sont empiriques ou semi empiriques et sont vérifiés pour des matériaux donnés comme les modèles d'Hamilton [10], dérivé du modèle de Maxwell pour des particules de formes aléatoires, ou encore le modèle de Progelhof et Throne (équation I-22) dans le cas de mousses de types polymères [82].

$$\lambda_{eff} = \lambda_p + \lambda_s \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n \quad \text{Equation.I-22}$$

Avec n une constante à déterminer empiriquement, ρ et ρ_0 respectivement les masses volumiques apparentes de la mousse et du squelette solide

Il existe une grande quantité de modèles empiriques qui pourraient être répertoriés par classe de matériau poreux ou encore par taux et type de porosité. Ils ne seront pas détaillés ici car ils s'éloignent du cas étudié.

5. Bilan des différents modèles analytiques

Tous ces modèles font des hypothèses fortes quant à la forme des pores et considèrent additionnellement le taux de porosité. Leur utilisation nécessite de connaître parfaitement le matériau pour déterminer le modèle éventuellement adéquat.

- Les modèles théoriques **série et parallèle** peuvent paraître inintéressants dans le cas des matériaux poreux à moins d'avoir **des porosités sous forme de multicouches** comme il est le cas dans des porosités sous forme de lames d'air. Dans le cas de porosités élevées, ces modèles

deviennent pertinents dans le sens où la structure poreuse se rapproche de la géométrie du modèle.

- Les modèles théoriques **inclusionnaires** sont pertinents dès lors que leurs hypothèses sont respectées en termes de géométrie et pour **des taux de porosité faibles**. Cependant, le modèle de Hashin et Shtrikman est le modèle qui borne le mieux la valeur de conductivité thermique réelle. Le modèle de Landauer est le seul modèle qui considère une porosité où il y a pénétration des pores. Cependant la littérature a démontré que ce modèle n'est plus prédictif au-delà de 65% de porosité ce qui laisse un vide de prédiction pour des taux de porosité supérieurs. Néanmoins, il a été montré par les travaux de B. Nait-Ali [6], que pour des porosités > 65%, les valeurs de conductivité peuvent être prédictibles en procédant en plusieurs étapes si les populations de pores sont discernables.

- Les modèles empiriques quant à eux sont en grand nombre et chaque modèle est spécifique à un type de matériau, et/ou à une forme de porosité, et/ou à une classe de taux de porosité. Cela dit ils ne doivent pas être négligés dans une étude analytique.

Dans les cas où la porosité est élevée et qu'une démarche multi-échelle n'est pas possible pour séparer les populations et retomber dans les hypothèses de prédiction d'un modèle pour chacune d'elles, les approximations analytiques s'éloignent trop de la réalité et il faut alors faire appel aux méthodes numériques.

V. Modélisation numérique du comportement thermique des matériaux poreux

1. Introduction

La simulation numérique consiste à reproduire sur ordinateur un phénomène physique par l'utilisation de calculs. En effet certaines expériences complexes ne peuvent pas être réalisées et surtout analysées en grandeur réelle, d'où l'emploi de la simulation qui permet d'étudier plusieurs phénomènes différents indépendamment ou simultanément. Cela dit cette approche est limitée par la puissance du calculateur. Le problème est en général simplifié soit géométriquement soit en limitant les phénomènes étudiés ou en limitant le nombre de variables. Les différentes étapes d'une démarche numérique sont représentées à la Figure I.10.

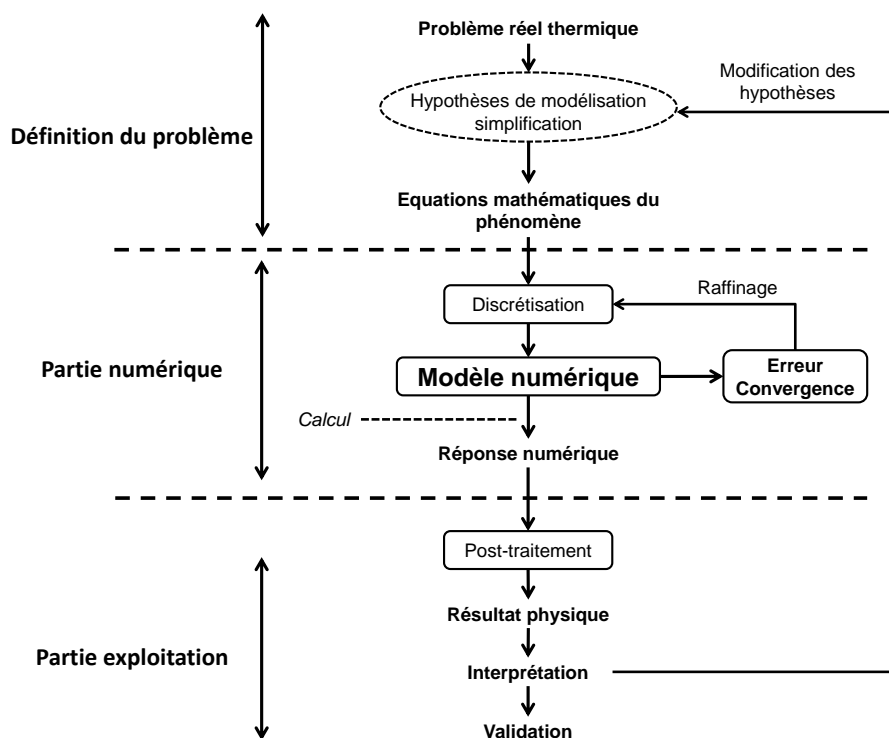


Figure I.10 : Démarche numérique de résolution d'un problème

Lors d'une étude numérique, un problème mathématique continu est approché par un problème discret (matriciel) revenant à limiter l'étude à un nombre fini d'éléments de comportement simple. En réalité, la subdivision en éléments devrait être infinie pour approcher exactement la solution du problème. Il existe des méthodes analytiques qui fournissent des formules précises mais celles-ci se limitent à des cas simples. Dans le cas contraire il faut faire appel aux procédés par calculs et aux méthodes de discrétisation pour limiter le problème. Chacune d'elles implique une approximation qui permet de s'approcher au mieux de la solution du problème continu. Parmi elles les plus courantes sont les méthodes d'approximation par différences finies, la méthode des éléments finis ou encore les méthodes particulières.

2. La méthode des éléments finis (FEM)

Au départ la méthode des éléments finis (FEM : Finite Element Method) a été utilisée pour le calcul de structures mais elle s'applique aujourd'hui pour tout phénomène physique. Cette méthode peut être définie comme « une méthode générale de discrétisation de problèmes continus posés en termes mathématiques bien définis » [83]. Elle a été choisie pour résoudre le problème de la conductivité thermique par calcul matriciel [84]. Une fois les lois physiques thermiques et les lois mathématiques associées sélectionnées, il faut procéder aux étapes suivantes :

- i. *Construction* : construire la géométrie ou une géométrie représentative simplifiée du domaine étudié, pour laquelle le phénomène sera simulé. Ce volume, lorsqu'il est de taille minimum, de telle sorte à représenter tout de même l'échantillon dans sa globalité, est appelé VER (Volume Élémentaire Représentatif).
- ii. *Maillage* : la discrétisation du milieu continu en éléments finis de formes simples et adéquates sur lesquels porte l'approximation.
- iii. *Approximation nodale et Construction des matrices élémentaires pour chaque élément* : l'approximation du problème continu est faite aux nœuds et points d'intégrations (Figure I.11) et est posée sous forme matricielle.
- iv. *Assemblage des matrices élémentaires* : l'assemblage des matrices élémentaires est nécessaire pour assurer la continuité entre les éléments. Il tient compte des conditions aux limites.
- v. *Définition des conditions initiales et aux limites* du volume étudié.
- vi. *Résolution numérique*.

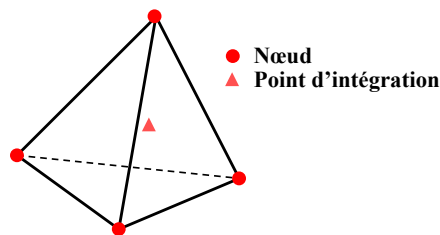


Figure I.11 : Exemple d'élément de maillage de type tétraédrique à 4 nœuds

Lors de l'utilisation d'un logiciel éléments finis, seules les étapes (ii à iv) et (vi) sont gérées par celui-ci. L'utilisateur doit construire sa géométrie et préciser quel type de maillage (forme, taille, finesse des éléments) le logiciel doit effectuer. Parmi les logiciels existants, voici quelques exemples : ABAQUS, CAST3M, ANSYS, COMSOL ou encore ASTER.

La méthode des éléments finis étant une approximation de la solution exacte d'un problème mathématique, il subsiste une erreur entre cette valeur et celle issue du calcul numérique. Le type de maillage doit être choisi en fonction de la géométrie et l'erreur sera d'autant plus faible que le maillage sera fin ou raffiné. Enfin le choix de la géométrie de calcul doit être représentatif dans le cas d'une simplification du matériau réel à une géométrie simple.

3. Applications de la méthode en thermique des matériaux poreux

Le comportement thermique d'un matériau poreux dépend étroitement de la structure de son réseau poreux. L'application d'une méthode numérique, mis à part l'approximation mathématique qu'elle suppose, pose alors le problème de la bonne représentativité de la géométrie utilisée pour le calcul thermique. C'est pourquoi une étude antérieure de la morphologie de ce réseau poreux est nécessaire. Ce calcul peut se faire en 2D ou en 3D, soit directement sur une géométrie réelle (2D), soit sur une reconstruction de celle-ci (2D et 3D). Dans le cas d'un volume, deux voies peuvent être choisies pour obtenir cette géométrie :

- L'identification d'un volume élémentaire simple issu de la littérature et dont la répétabilité dans les 3 dimensions constitue une bonne approximation du volume global.
- La reconstruction d'un volume de calcul représentatif à partir de données 2D et/ou 3D.

Dans les deux cas, ceci nécessite d'avoir un maximum d'informations sur la microstructure du matériau et d'obtenir une géométrie fidèle à ces observations avec, dans le second cas, un nombre d'informations plus important du fait de la complexité de la structure.

A. Travaux sur la détermination de la conductivité thermique 3D via un calcul numérique 2D

Une première méthode de calcul de conductivité thermique d'un matériau poreux (ou biphasé) peut être appliquée sur des images 2D réelles. Cette méthode est, à défaut de pouvoir reconstruire une structure 3D, la seule alternative à l'expérimental et aux méthodes analytiques. Cette méthode a été utilisée notamment par Bakker et al. [85 - 86] en 1995 sur de l'oxyde d'uranium UO_2 à porosité complexe et difficile à reconstruire en 3D à l'époque. Un calcul unidirectionnel par éléments finis d'une valeur de conductivité thermique λ_{2D} (dans la direction choisie) est alors effectué directement sur une photographie plane du matériau, préalablement binarisée et maillée. Dans le cas d'un matériau poreux de porosité non orientée préférentiellement, une valeur de la conductivité thermique 3D, λ_{3D} , est alors calculée à partir de λ_{2D} via l'équation I-23 dépendante de la forme des pores :

$$r = \frac{\lambda_s(1-x_p) + \lambda_p - \lambda_{2D}}{\lambda_s(1-x_p) + \lambda_p - \lambda_{3D}} \quad \text{Equation.I-23}$$

Avec la condition nécessaire : $\lambda_p < \lambda_s$ et où x_p , λ_p et λ_s sont respectivement le taux de porosité et les conductivités thermiques des pores et de la matrice solide. Le coefficient « r » est dépendant du rapport λ_p/λ_s et s'obtient empiriquement [86].

Les travaux de Staicu [87] concernent également les relations de passage 2D \rightarrow 3D de la conductivité thermique. Au final, la valeur de λ_{2D} sous-évalue celle de λ_{3D} puisque le flux thermique possède plus de degrés de liberté dans le cas 3D. Cela-dit, un calcul de conductivité λ_{3D} par passage 2D-3D permet de donner numériquement la borne minimale de la valeur réelle. Grandjean et al. [88] et récemment Dong et al. [89] ont utilisé cette méthode et ont confirmé ces effets sur des matériaux poreux avec différentes formes de pores et pour une plus large gamme de taux de porosité. Ces différentes études de la conduction restreinte à deux dimensions, avec passage à la dimension supérieure, semblent cependant moins prédictives qu'une démarche 3D directe. Pour ces raisons, une étude 3D est préférable.

B. Travaux utilisant des géométries représentatives simples

Dans le cas où le matériau est homogène, la taille du volume peut être restreinte à une faible valeur. L'utilisation d'un VER du volume entier peut alors être un moyen d'effectuer des calculs sur une géométrie plus petite. Dans le cas idéal, une forme très simplifiée peut constituer le VER de telle sorte que le matériau est une répétition périodique de celui-ci dans les trois directions de l'espace. Cette géométrie peut être par exemple cubique simple, cubique centré, cubique à faces centrées, hexagonal compact ou encore pour les mousses très poreuses de type dodécaèdre ou tétrakaidécaèdre. A titre d'exemple, les travaux de Karkri et al. [90] comparent, pour des matériaux modèles constitués de billes de laiton enrobées dans une matrice polymère, les valeurs des conductivités thermiques obtenues expérimentalement et numériquement par la méthode des éléments finis, et ce pour les trois premières configurations géométriques. B. Nait-Ali [6], quant à lui, a appliqué la méthode à des matériaux poreux cellulaires (matrice de type zircone) avec une cellule élémentaire de type tétrakaidécaèdre et a montré le parfait accord entre les prédictions du modèle numérique et les données expérimentales pour des taux de porosités situés entre 45 et 75 %. Dans le même esprit Coquard et al. [91-92] ont travaillé plus récemment sur des mousses céramiques ou métalliques à plus forts taux de porosité supérieurs à 80 % et à température élevée.

Lorsque les géométries sont plus complexes, il faut trouver un VER non présent dans la littérature ou bien en construire un.

C. Travaux de reconstruction de géométries 3D d'un matériau poreux

a) Construction statistique à partir de paramètres 2D ou 3D

Chaque information concernant le réseau poreux ou son comportement peut être utile pour construire un VER fidèle au matériau réel. Néanmoins la base de la construction repose sur la répartition poreuse et la forme de ses pores. C'est pourquoi la microscopie reste essentielle et

une coupe plane du matériau étudié dans une direction privilégiée donne accès à des informations 2D très importantes. Ensuite l'utilisation de séries de coupes parallèles apporte des éléments 3D par stéréo-microscopie. Dès lors la construction peut être :

- aléatoire, avec des bornes limites pour chaque paramètre, comme les travaux de B. Nait-Ali [6] pour des pores carrés avec prise en compte de deux populations de pores, ou encore Xu et al. [93] avec des géométries ellipsoïdales avec une orientation tridimensionnelle contrôlée ou aléatoire.
- contrôlée statistiquement avec des algorithmes issus de l'analyse des images 2D.

Les techniques d'imagerie non destructives jouent alors un rôle majeur dans la collecte des informations. Parmi elles, la tomographie X [94] permet d'obtenir les plans de coupes précédemment cités selon différents angles d'observation et elle apporte un complément d'informations 3D. Une démarche utilisée par Kou et al. [95] est à mi-chemin entre simplification de la structure poreuse à des géométries simple et une reconstruction. Dans ses travaux, il simplifie une structure en nid d'abeille en utilisant des cellules de Voronoï et il part donc d'un volume puis au sein de chacune des cellules la bordure est arrondie par un algorithme B-spline afin d'obtenir un pore. Il montre également comment cette méthode peut être étendue à d'autres classes de matériaux à porosités irrégulières par fusion de certaines cellules.

Les travaux de reconstruction proprement dite, quant à eux, font appel à des fonctions statistiques en relation avec la microstructure [96]. Ces fonctions sont de différents types (fonctions de corrélation ou d'autocorrélation 1-point [97], 2-points [98], n-points [99 - 100], d'amas 2-points [98] ; fonctions du chemin linéaire [97], de percolation [97] ou encore de distribution en taille des pores [101]) pour décrire des aspects morphologiques divers. Certaines présentent l'avantage d'être communes aux observations 2D et 3D [97]. Des techniques d'optimisation (la méthode du recuit simulé) sont en général couplées à ces fonctions pour améliorer la construction du volume [102]. Enfin le VER peut être amélioré également par prise en compte du comportement macroscopique du matériau. A titre d'exemple, les travaux d'optimisation de Davis et al. [103] sont intéressants puisqu'ils comparent les valeurs expérimentales de la tortuosité, du taux de porosité totale et percolante, de surface spécifique et de perméabilité, à leurs valeurs numériques calculées sur un volume biphasé reconstruit à l'aide d'une fonction de corrélation 2 points et de la méthode du recuit simulé. De plus cette méthode de construction diffère des méthodes classiques puisqu'elle part d'un ensemble d'objets simples continus (sphères, ellipsoïdes) connectés et non d'éléments discrets tels des voxels.

b) Reconstruction directe par les méthodes d'imageries

La reconstruction d'une géométrie est possible à l'aide de séries de coupes successives. Ces images peuvent être obtenues classiquement par polissage successif d'un échantillon [104].

Récemment la progression rapide de la recherche dans le domaine de l'imagerie 3D non destructive, et notamment la tomographie, permet cette reconstruction du volume à partir des différentes coupes 2D parallèles obtenues lors de l'analyse sous différents angles. Avec des résolutions de plus en plus fines ces reconstructions sont très proches du matériau observé. Les récents travaux de Hahn et al. [105] montrent l'amélioration des algorithmes d'interpolation lors du passage 2D-3D. Un inconvénient est le compromis entre la résolution demandée et la taille d'échantillon à analyser puisque la diminution de la taille des voxels nécessite la diminution de celle de l'échantillon. Enfin il semblerait qu'utiliser un tel volume à des fins numériques soit désormais possible. A titre d'exemple de calcul sur une reconstruction constituée de voxels de taille équivalente à la résolution, Laurencin et al. [106] a utilisé un maillage de chaque voxel de type cubique 8 nœuds, permettant un calcul par éléments finis sur un support poreux de pile à combustible.

c) Reconstruction par simulation du procédé de fabrication

Une autre voie peut être choisie et consiste à simuler le procédé de fabrication du matériau poreux. Cette méthode est en général très complexe car le plus souvent plusieurs phénomènes sont couplés dans le temps. Les travaux de Bruchon [107] sur l'étude numérique d'une expansion de bulles au sein d'une matrice polymère sont un parfait exemple en rapport avec le procédé de synthèse des mousses géopolymères utilisés.

D. Conditions initiales et aux limites

Lors du calcul thermique par éléments finis, des conditions sont nécessaires pour marquer un point initial et les conditions aux limites du volume de calcul doivent également être précisées. Le plus souvent la température initiale du volume est stable et sa valeur est fixée. L'application d'une différence de température ou d'un flux est nécessaire au calcul (conditions de Dirichlet ou Neumann) [108]. Ces paramètres sont en général appliqués aux bords du volume dans le cas d'un calcul de conductivité thermique.

4. Post traitement et méthode d'homogénéisation

La méthode d'homogénéisation [109] consiste à étudier et à prévoir le comportement thermique du matériau avec une simplification de la géométrie de calcul au volume élémentaire représentatif (VER) de celle-ci. Cela revient à remplacer le milieu hétérogène par un milieu homogène par « moyennisation ». Ce volume doit être assez grand pour tenir compte des hétérogénéités du milieu mais il doit être de taille minimale pour limiter les temps de calcul. Le cas où la porosité est multi-échelle nécessite en général la considération du problème à chaque échelle car il est difficile de prendre en compte toutes les échelles dans une même géométrie.

Enfin une restriction à un VER impose des conditions aux limites adéquates. En matière d'homogénéisation, les conditions aux limites peuvent être de deux types : soit périodiques, soit à gradient de température homogène au contour [110].

Si la porosité à l'échelle d'étude est de VER simple et de petite taille (issu de la littérature) et répétitif dans les trois dimensions, alors l'homogénéisation périodique est recommandée. Dans le cas contraire, il est plus judicieux d'utiliser la seconde condition.

L'utilisation des méthodes d'homogénéisation en thermique est assez répandue dans la littérature [111 - 112 - 113]. Des travaux sont également présents dans le cas particulier des matériaux poreux [114 - 115].

Dans le cas des matériaux en présence fortement poreux et hétérogènes, une étude numérique appliquée à la thermique semble essentielle et complémentaire aux modèles analytiques. Cette étude nécessite le choix d'un VER pour limiter le temps de calcul. Le choix de celui-ci est motivé après observation de la porosité du matériau poreux et sa construction pose alors le problème de la fidélité vis-à-vis de ce dernier. La taille et la complexité d'un tel volume dépendra de l'homogénéité/hétérogénéité du matériau et de la forme et la périodicité ou non de sa porosité. Ce VER peut être optimisé pour respecter un ou plusieurs comportements physiques macroscopiques.

VI. Objectifs du travail

Le matériau de l'étude est une mousse géopolymère poreuse à fort taux de porosité, constituée de plusieurs phases dont pour moitié une phase géopolymérique. Cette mousse est élaborée par introduction de gaz in situ, via une réaction chimique, dans une suspension réactive qui se consolide dans le temps, piégeant les bulles créées. Ces deux réactions sont concomitantes et leurs cinétiques peuvent varier selon les conditions expérimentales de synthèse, entraînant des hétérogénéités de porosité. Les mousses synthétisées présentent une valeur de conductivité effective de $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Afin de comprendre les paramètres influant pour le contrôle de cette porosité et pour l'obtention d'un matériau ayant une faible valeur de conductivité thermique, des études sur la distribution porale lors de la synthèse ont été initiées ainsi que des mesures de conductivités thermiques. Les objectifs sont les suivants :

- i) *Contrôler la porosité via l'étude d'une modification des cinétiques des réactions à partir de différents paramètres.*

ii) Mesurer des valeurs de conductivités thermiques d'échantillons homogènes et ayant des taux de porosité différents et les comparer aux différents modèles analytiques existants dans la littérature.

iii) Utiliser la modélisation numérique là où l'analytique touche à ses limites c'est-à-dire pour des taux de porosités impliquant de fortes connectivités entre les pores.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] F. Meunier, *Thermodynamique de l'ingénieur : énergétique, environnement*, Volume 1, Edition Dunod, Paris, 2004.
- [2] A. Navarro, *Thermodynamique générale : cours fondamental - Tome I et II*, CAS (centre d'actualisation scientifique et technique, INSA Lyon, Limoges, 1978.
- [3] C. Chaussin, G. Hilly, *Chaleur et thermodynamique : Ecole nationale d'ingénieurs arts et métiers, écoles d'ingénieurs*, Edition Dunod, 4^{ème} Ed., Paris, 1962.
- [4] F. P. Incropera, D. P. DeWitt, *Fundamentals of heat and mass transfer*, Edition John Wiley & sons, 5th Ed., USA, 2002.
- [5] G. Bruhat, *Thermodynamique-cours de physique générale à l'usage de l'enseignement supérieur scientifique et technique*, Edition Masson & Cie, 6^{ème} Ed., Paris, 1968.
- [6] B. Nait-ali, *Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2005.
- [7] E. Bloch, *Théorie cinétique des gaz*, Edition Armand Colin, 8^{ème} Ed., Paris, 1958.
- [8] J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlott, J. A. Herb, C. F. Gardinier, *Large anisotropic thermal conductivity in synthetic diamond films*, Nature **359** (6394), 1992, pp. 401-403.
- [9] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Edition Dunod, 7^{ème} Ed., Paris, 1998.
- [10] R. L. Hamilton, O. K. Crosser, *Thermal conductivity of heterogeneous two component systems*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals **1** (3), 1962, pp. 187-191.
- [11] P. Duxson, G. C. Luckey, J. S. J. Van Deventer, *Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity*, Industrial and Engineering Chemistry Research **45** (23), 2006, pp. 7781-7788.
- [12] W. Schulle, E. Schlegel, *Fundamentals and properties of refractory thermal insulating materials (High-temperature insulating materials)*, Ceramic Monographs – Handbook of Ceramics, Supplement to Interceram. **40** (7), 1991, No. 2.6.3.
- [13] D. K. Hale, *The physical properties of composite materials*, Journal of Materials Science **11** (11), 1976, pp. 2105-2141.
- [14] E. H. Kennard, *Kinetic theory of gases*, Edition McGraw-Hill, New York, 1938.
- [15] R. Baetens, B. P. Jelle, A. Gustavsen, *Aerogel insulation for building applications: A state of the art review*, Energy and Buildings **43** (4), 2011, pp. 761-769.
- [16] H. Jaffel, *Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre*, Thèse de doctorat, Paris, 2006.
- [17] H. Schoeller, *Hydrogéologie*, Ecole Nat. Sup. Pétrole, Technip, Paris, 1955.

- [18] K. Ishizaki, S. Komarneni and M. Nauko, *Porous materials : process technology and applications*, Kluwer Academic Publishers, London, 1998.
- [19] S. Fayette, *Conduction thermique dans les matériaux hétérogènes, influence des joints de grains*, Thèse de doctorat, Limoges, 2002.
- [20] J. Luyten, S. Mullens, F. Snijkers, A. Buekenhoudt, *Pore architecture for a vast range of applications*, Global roadmap for ceramics-ICC2 proceedings, ISTE-CNR, Verona, 2008, pp. 309-316.
- [21] D. A. Hirschfeld, T. K. Li, D. M. Liu, *Processing of porous oxide ceramics*, Key Engineering Materials **115**, 1996, pp. 65-80.
- [22] M. Scheffler, P. Colombo, *Cellular ceramics : structure, manufacturing properties and applications*, Edition Wiley-VCH, UK, 2005.
- [23] M. D. M. Innocentini, P. Sepulveda, V. R. Salvini, V. C. Pandolfelli, *Permeability and Structure of Cellular Ceramics : a comparison between two preparation techniques*, Journal of The American Ceramic Society **81** (12), 1998, pp. 3349-3352.
- [24] J. Bourret, E. Prud'homme, S. Rossignol, D. S. Smith, *Thermal conductivity of geomaterial foams based on silica fume*, Journal of Materials Science **47** (1), 2011, pp. 391-396.
- [25] P. Sepulveda, F. S. Ortega, M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, *Properties of highly porous hydroxyapatite obtained by the gel casting of foams*, Journal of The American Ceramic Society **83** (12), 2000, pp. 3021-3024.
- [26] K. Yamada, T. Watanabe, K. Fukuda, T. Kawaragi, T. Tashiro, *Removal of non-metallic inclusion by ceramic filter*, Transaction of The Iron & Steel Institute of Japan **27** (11), 1987, pp. 873-877.
- [27] B. P. Kumar, H. H. Kumar, D. K. Kharat, *Study on pore forming agents in processing of porous piezoceramics*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **16** (10), 2005, pp. 681-686.
- [28] K. Okada, A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. J. D. McKenzie, *Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications*, Journal of The European Ceramic Society **29** (10), 2009, pp. 1917-1925.
- [29] T. Graule, B. Michen, M. Wegmann, *Porous ceramic materials and their application in virus filtration*, Global roadmap for ceramics-ICC2 proceedings, EMPA, Verona, 2008, pp. 459-473.
- [30] A. R. Studart, Urs T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Processing routes to macroporous ceramics : a review*, Journal of The American Ceramic Society, **89** (6), 2006, pp. 1771-1789.

- [31] P. Colombo, *Conventional and novel processing methods for cellular ceramics*, Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Science **364** (1838), 2006, pp. 109-124.
- [32] K. Schwartzwalder, A. V. Somers, *Method of making porous ceramic articles*, US Pat. No. 3090094, 1963.
- [33] X. W. Zhu, D. L. Jiang, S. H. Tan, and Z. Q. Zhang, *Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics*, Journal of The American Ceramic Society **84** (7), 2001, pp. 1654-1656.
- [34] K. E. Pappacena, K.T. Faber, H. Wang, W.D. Porter, *Thermal conductivity of porous silicon carbide derived from wood precursors*, Journal of The American Ceramic Society **90** (9), 2007, pp. 2855-2862.
- [35] E. Gregorova, W. Pabst, Z. Zivcova, *Starch as a pore-forming and body-forming agent in ceramic technology*, Starch **61** (9), 2009, pp. 495-502.
- [36] S. Barg, E. Guzi de Moraes, D. Koch, G. Grathwohl, *New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions (HAPES)*, Journal of The European Ceramic Society **29** (12), 2009, pp.2439-2446.
- [37] J. Yu, J. Yang, H. Li, X. Xi, Y. Huang, *Study on particle-stabilized Si₃N₄ ceramic foams*, Materials Letters **65** (12), 2011, pp. 1801-1804.
- [38] V. Medri, A. Ruffini, *The influence of process parameters on in situ inorganic foaming of alkali bonded SiC based foams*, Ceramics international **38** (4), 2012, pp. 3351-3359.
- [39] W. Pabst, E. Gregorová, I. Sedlářová, M. Černý, *Preparation and characterization of porous alumina-zirconia composite ceramics*, Journal of the European Ceramic Society **31** (14), N2011, pp. 2721-2731.
- [40] A. C. Pierre, *Porous sol-gel ceramics*, Ceramics International **25** (3), 1997, pp. 229-258.
- [41] S. Michna, W. Wu, J. A. Lewis, *Concentrated hydroxyapatite inks for direct-write assembly of 3-D periodic scaffolds*, Biomaterials **26** (28), 2005, pp. 5632–5639.
- [42] C. M. Langton, M. A. Whitehead, D. K. Langton, *Development of a cancellous bone structural model by stereolithography for ultrasound characterization of the calcaneus*, Medical Engineering and Physics **19** (7), 1997, pp. 599-604.
- [43] J. Huot, S. Bouaricha, S. Boily, J.-P. Dodelet, D. Guay, R. Schulz, *Increase of specific surface area of metal hydrides by lixiviation*, Journal of Alloys and Compounds **266** (1-2), 1998, pp. 307-310.
- [44] A. Lasalle, C. Guizard, J. Leloup, S. Deville, E. Maire, A. Bogner, C. Gauthier, J. Adrien, L. Courtois, *Ice-templating of alumina suspensions: effect of supercooling and crystal*

- growth during the initial freezing regime*, Journal of The. American Ceramic Society **99** (2), 2011, pp. 799-804.
- [45] D. M. Roy, *Alkali-activated cements opportunities and challenge*, Cements and concrete research **29** (2), 1999, pp. 249-254.
- [46] J. Davidovits, *Geopolymers : inorganic polymeric new materials*, Journal of thermal analysis **37** (8), 1991, pp. 1633-1656.
- [47] V.D. Glukhovskiy, *Soil silicates*, Gosstroyizdat, Kiev, 1959.
- [48] M. R. Barrer, *Some researches on silicates : mineral syntheses and metamorphoses*, Transactions of The British Ceramic Society **56**, 1957, pp. 155-175.
- [49] J. Davidovits, *Geopolymer : chemistry and applications*, Geopolymer Institute 2nd Ed., St Quentin, France, 2008.
- [50] H. Xu, *Geopolymerization of Aluminosilicate Minerals*, PhD thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia, 2001.
- [51] J. Davidovits, *Chemistry and Applications*, Institut Géopolymère, USA, 2008.
- [52] R. R. Loyd, J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer, *Acid resistance of inorganic polymer binders. I.corrosion rate*, Materials And Structures/ Matériaux et Construction **45** (1-2), 2012, pp.1-14.
- [53] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S. J. Van Deventer, *The role of inorganic polymer technology in the development of 'Green concrete'*, Cement and Concrete Research **37** (12) 2007, pp. 1590-1597.
- [54] J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, G. Patfoort, *Mineral polymer based on fly ash*, Journal of Resource Management and Technology **22** (3), 1994, pp. 135-141.
- [55] V. F. F. Barbosa, K. J. D MacKenzie, *Synthesis and thermal behavior of potassium sialate geopolymers*, Materials Letters **57** (9-10), 2003, pp. 1477-1482.
- [56] M. Zoulgami, A. Lucas-Girot, V. Michaud, P. Briard, J. Gaudé, H. Oudadesse, *Synthesis and physico-chemical characterization of a polysialate-hydroxyapatite composite for potential biomedical application*, EPJ Applied Physics, **13** (3) (2002), pp.173-179.
- [57] D. C. Comrie, W. M. Kriven, *Composite cold ceramic geopolymer in refractory application*, Ceramic Transactions **153** ,2004, pp. 211-225.
- [58] J. Temuujin, A. Van Riessen, K. J. D. McKenzie, *Preparation and characterization of fly ash based geopolymer mortars*, Construction and building materials **24** (10), 2010, pp. 1906-1910.
- [59] J. Davidovits, *La nouvelle histoire des pyramides*, Edition Jean-Cyrille Godefroy, Paris, 2004.

- [60] K. J. D. McKenzie, M. E. Smith, A. Wong, J. V. Hanna, B. Barry, M. W. Barsoum, *Were the casing stones of Senefru's bent pyramid in Dahshour cast or carved? Multinuclear NMR evidence*, *Materials letters* **65** (2), 2011, pp. 350-352.
- [61] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, *Geopolymer technology: the current state of the art*, *Journal of Materials Science* **42** (9), 2007, pp. 2917-2933.
- [62] T. W. Swaddle, J. Salerno, P. A. Tregloan, *Aqueous aluminates, silicates and aluminosilicates*, *Chemical Society Reviews* **25** (5), 1994, pp. 319-325.
- [63] E. Liefke, *Industrial applications of foamed inorganic polymers*, *Geopolymer '99 proceedings*, 1999, pp. 189-200.
- [64] J. L. Bell, W. M. Kriven, *Preparation of ceramic foams from metakaolin-based geopolymer gels*, *Developments in strategic materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings* **29** (10), 2009, pp. 97-112.
- [65] V. Vaou, D. Panias, *Thermal insulating foamy geopolymers from perlite*, *Minerals Engineering* **23** (14), 2010, pp. 1146-1151.
- [66] L. Le-ping, C. Xue-min, Q. Shu-heng, Y. Jun-li, Z. Lin, *Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers*, *Applied Clay Science* **50** (4), 2010, pp. 600-603.
- [67] M. R. Wang, D. C. Jia, P. G. He, Y. Zhou, *Microstructural and mechanical characterization of fly ash cenosphere/metakaolin-based geopolymeric composites*, *Ceramics International* **37** (5), 2011, pp. 1661-1666.
- [68] K. Okada, A. Imase, T. Isobe, A. Nakajima, *Capillary rise properties of porous geopolymers prepared by an extrusion method using polylactic acid (PLA) fibers as the pore formers*, *Journal of the European Ceramic Society* **31** (4), 2011, pp. 461-467.
- [69] E. Jämstorp, M. Strömme, G. Frenning, *Modeling structure-function relationship for diffusive drug transport in inert porous geopolymer matrices*, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **100** (10), 2011, pp. 4338-4348.
- [70] A. Natoli, A. Cabeza, A. G. De La Torre, M. A. G. Aranda, I. Santacruz, *Colloidal processing of macroporous TiO₂ materials for photocatalytic water treatment*, *Journal of The American Ceramic Society* **95** (2), 2012, pp. 502-508.
- [71] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arrii-Clacens, J.M. Clacens and S. Rossignol, *Silica fume as porogen agent in geo-materials at low temperature*, *Journal of The European Ceramic Society* **30** (7), 2010, pp. 1641-1648.
- [72] E. Prud'homme, *Rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2011.

- [73] P. G. Collishaw, J. R. G. Evans, *An assessment of expression for the apparent thermal conductivity of cellular materials*, Journal of Materials Science **29** (9), 1994, pp. 2261-2273.
- [74] O. Wiener, *Abhandlungen der mathematisch-physischen klasse der koniglichen sachsichen gesellschaft der wissenschaften*, Akademie des wissenschaften, Leipzig, **32** (6), 1912, pp. 509.
- [75] J. C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, Oxford University Press, Volume **1**, 3rd Ed, 1904, pp. 361-373.
- [76] A. Eucken, *Thermal conductivity of ceramic refractory materials*, Forsch. Gebiete Ingenieur, B-3, Forschung sheft **353**, 1932, pp. 6-21.
- [77] L. Rayleigh, *On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of medium*, Philosophical Magazine **34**, 1892, pp. 481-507.
- [78] Z. Hashin, S. Shtrikman, *A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials*, Journal of Applied Physics **33** (10), 1962, pp. 3125-3131.
- [79] B. Schulz, *Remarks on the thermal and electrical conductivity of porous materials*, Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics **3** (4), 1978, pp. 267-268.
- [80] B. Schulz, *Thermal conductivity of porous and highly porous materials*, High Temperature High Pressure **13**, 1981, pp. 649-660.
- [81] R. Landauer, *The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures*, Journal of Applied Physics **23** (7), 1952, pp. 779-784.
- [82] R. C. Progelhof, J. L. Throne, *Cooling of structural foams*, Journal of Cellular Plastics **11** (3), 1975, pp. 152-163.
- [83] O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor, *La méthode des éléments finis: formulation de base et problèmes linéaires*, Edition Afnor, 4^{ème} Ed., 1991.
- [84] D. Euvrard, *Résolution numérique des équations aux dérivées partielles. Différences finies, éléments finis, problèmes en domaine non borné*, Edition Masson, 3^{ème} Ed., 1991.
- [85] K. Bakker, H. Kwast, E. H. P. Cordfunke, *The contribution of thermal radiation to the thermal conductivity of porous UO₂*, Journal of Nuclear Materials **223** (2), 1995, pp. 135-142.
- [86] K. Bakker, *Using the finite element method to compute the influence of complex porosity and inclusion structures on the thermal and electrical conductivity*, International Journal of Heat and Mass Transfer **40** (15), 1997, pp. 3503-3511.
- [87] D. M. Staicu, D. Jeulin, M. Beauvy, M. Laurent, C. Berlanga, N. Negrello, D. Gosset, *Effective thermal conductivity of heterogeneous materials: Calculation methods and*

- application to different microstructures*, High Temperatures - High Pressures **33** (3), 2001, pp. 293-301.
- [88] S. Grandjean, J. Absi, D. S. Smith, *Numerical calculations of the thermal conductivity of porous ceramics based on micrographs*, Journal of the European Ceramic Society **26** (13), 2006, pp. 2669-2676.
- [89] Y. H. Dong, C. A. Wang, L. F. Hu, J. Zhou, *Numerical calculations of effective thermal conductivity of porous ceramics by image-based finite element method*, Front. Mater. Science **6** (1), 2012, pp. 79-86.
- [90] M. Karkri, A. Boudenne, L. Ibos, B. Garnie, Y. Candau, *Numerical and experimental study of thermophysical properties of spheres composite materials*, High Temperatures - High Pressures **40** (1), 2011, pp. 61-84.
- [91] R. Coquard, D. Baillis, *Numerical investigation of conductive heat transfer in high-porosity foams*, Acta Materialia **57** (18), 2009, pp. 5466-5479.
- [92] R. Coquard, D. Rochais, D. Baillis, *Conductive and radiative heat transfer in ceramic and metal foams at fire temperatures*, Fire Technology **48** (3), 2012, pp. 699-732.
- [93] Y. Xu., K. Yagi, *Automatic FEM model generation for evaluating thermal conductivity of composite with random materials arrangement*, Computational Materials Science **30** (3-4), 2004, pp. 242-250.
- [94] P. Spann, J. F. Thovert, C. J. Jacquin, W. B. Lindquist, K. W. Jones, P. M. Adler, *Synchrotron computed microtomography of porous-media-topology and transports*, Physical Review Letters **73** (14), 1994, pp. 2001-2004.
- [95] X. Y. Kou, S. T. Tan, *A simple and effective geometric representation for irregular porous structure modeling*, Computer Aided Design **42** (10), 2010, pp. 930-941.
- [96] P. Debye, H. R. Anderson, H. Brumberger, *Scattering by and inhomogeneous solid. II. The correlation function and its application*, Journal of Applied Physics **28** (6), 1957, pp. 679-683.
- [97] P. Capek, V. Hejtmanek, J. Kolafa, L. Brabec, *Transport properties of stochastically reconstructed porous media with improved pore connectivity*, Transport Porous Media **88** (1), 2011, pp. 87-106.
- [98] M. Baniassadi, B. Mortazavi, H. Amani Hamedani, H. Garmestani, S. Ahzi, M. Fathi-Torbaghan, D. Ruch, M. Khaleel, *Three-dimensional reconstruction and homogenization of heterogeneous materials using statistical correlation functions and FEM*, Computational Materials Science **51**, 2012, pp.373-379.
- [99] S. Torquato, G. Stell, *Microstructure of twophase random media. I. The npoint probability functions*, Journal of Chemical Physics **77** (4), 1982, pp. 2071-2077.

- [100] A. Hajizadeh, A. Safekordi, F. A. Farhadpour, *A multiple-point statistics algorithm for 3D pore space reconstruction from 2D images*, *Advances in Water Resources* **34** (10), 2011, pp. 1256-1267.
- [101] M. S. Talukdar, O. Torsaeter, M. A. Ioannidis, *Stochastic reconstruction of particulate media from two-dimensional images*, *Journal of Colloid and Interface Science* **248** (2), 2002, pp. 419-428.
- [102] M. S. Talukdar, O. Torsaeter, J. J. Howard, *Stochastic reconstruction of chalk samples containing vuggy porosity using a conditional simulated annealing technique*, *Transport in Porous Media* **57** (1), 2004, pp. 1-15.
- [103] M. A. Davis, S. D. C Walsh, M. O. Saar, *Statistically reconstructing continuous isotropic and isotropic two-phase*, *Physical Review E* **83**, 026706, 2011.
- [104] B. Wunsch, N. Chawla, *Serial sectioning for 3D visualization and modeling of SiC particle reinforced aluminum composites*, Paper Contest Winner 2003 Undergraduate Division, Arizona State University, 2003.
- [105] B. Hahn, A. K. Louis, *Reconstruction in three-dimensional parallel scanning geometry with application in synchrotron-based X-ray tomography*, *Inverse Problems* **28** (4), 2012, article number 045013.
- [106] J. Laurencin, R. Quey, G. Delette, H. Suhonen, P. Cloetens, P. Bleuet, *Characterization of solid oxide fuel cell Ni-8YSZ substrate by synchrotron X-ray nano-tomography: from 3D reconstruction to microstructure quantification*, *Journal of Power Sources* **198**, 2012, pp. 182-189.
- [107] J. Bruchon, *Etude de la formation d'une structure de mousse par simulation directe de l'expansion de bulles dans une matrice liquide polymère*, Thèse de doctorat, Paris, 2005.
- [108] M. Ostoja-Starzewski, J. Schulte, *Bounding of effective thermal conductivities of multiscale materials by essential and natural boundary conditions*, *Physical Review B* **54**, 1996, pp. 278-285.
- [109] M. Bornert, T. Bretheau, P. Gilormini, *Homogénéisation en mécanique des matériaux I : Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques*, Hermès Sciences Public, 2001.
- [110] J. Sanchez-Hubert, E. Sanchez-Palencia, *Introductions aux méthodes asymptotiques et à l'homogénéisation-application à la mécanique des milieux continus*, Edition Masson, Paris, 1992.
- [111] A. Alzina, *Comportement thermomécanique d'éléments de structures composites en milieu cryogénique extrême*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2005.

- [112] Q. Zhou, H.W. Zhang, Y.G. Zheng, *A homogenization technique for heat transfer in periodic granular materials*, *Advanced Powder Technology* **23** (1), 2012, pp. 104-114.
- [113] P. Furmański, *Heat conduction in composites: Homogenization and macroscopic behavior*, *Applied Mechanics Reviews* **50** (6), 1997, pp. 327-355.
- [114] N. S. Bakhvalov, J. S. J. Paulin, *Homogenization for thermoconductivity in a porous medium with periods of different orders in the different directions*, *Asymptotic Analysis* **13** (3), 1996, pp. 253-276.
- [115] K. Terada, M. Kurumatani, T. Ushida, N. Kikuchi, *A method of two-scale thermo-mechanical analysis for porous solids with micro-scale heat transfer*, *Computational Mechanics* **46** (2), 2010, pp. 269-285.
-

CHAPITRE II. OUTILS EXPERIMENTAUX ET NUMERIQUES

I. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	41
1. Matières premières utilisées	41
2. Protocole de synthèse des mousses.....	42
3. Nomenclature.....	43
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU MATERIAU	43
1. Suivi de la formation de la mousse	43
2. Détermination de la taille des pores.....	44
a) Microscopie optique	44
b) Microscopie électronique à balayage	44
c) Identification de la taille des pores	44
3. Analyse thermique.....	45
4. Propriétés physico-chimiques.....	45
a) Mesure de surface spécifique	45
b) Mesure de masse volumique apparente et masse spécifique.....	45
III. CONDUCTIVITE THERMIQUE DU MATERIAU FINAL	46
1. La méthode du fluxmètre	46
2. La méthode flash laser	48
3. La méthode du fil chaud	49
IV. OUTILS DE SIMULATION NUMERIQUE	51
1. Construction.....	51
2. Maillage	51
3. Calcul thermique	52

I. Protocole expérimental

1. Matières premières utilisées

Les matières premières utilisées sont de trois types : des solutions de silicates alcalins, des hydroxydes alcalins et des matières premières alumino-siliceuses.

Les caractéristiques des différentes solutions commerciales de silicate utilisées sont reportées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des solutions de silicates selon le cation alcalin

Solution alcaline		Na	K
Fournisseur		VWR	Chemical labs USA
Densité (g.cm-3)		1,33	1,20
% massique	H ₂ O	58,8	76,1
	SiO ₂	31,7	16,4
	M ₂ O	9,5	7,5
Rapports molaires	SiO ₂ / M ₂ O	3,4	3,4
	Si/M	1,7	1,7
Concentration (mol.L ⁻¹)	Si	7	3,3
	Na, K	4,1	1,9

Les hydroxydes de sodium et de potassium (Alfa Aesar) utilisés sont sous forme de pastilles respectivement de puretés égales à 99.0% et 85.7%.

Des fumées de silice sont utilisées pour enrichir le milieu en silice. Leur taux de silicium libre est un facteur important puisque c'est cet élément qui est l'agent porogène dans les conditions expérimentales utilisées. Les différentes fumées sont nommées F_i (i entier) et sont de type amorphe. Les fumées F₁ à F₄ proviennent de l'entreprise Ferropem¹. La fumée F₅ est une fumée sans Si libre. Les analyses granulométriques des fumées de silice sont répertoriées respectivement en ANNEXE 3.

Du métakaolin commercialisé par AGS² (ARGICAL-M 1000) a été utilisé comme source d'aluminosilicate. Ses caractéristiques sont données dans le Tableau II.2.

1 Ferropem : 517 avenue de la Boisse 73025 CHAMBERY CEDEX, FRANCE

2 AGS, 17270 CLERAC, FRANCE

Tableau II.2 : Composition et caractéristiques de la poudre de metakaolin ARGICAL 1000

Metakaolin ARGICAL 1000								
Composition (% massique)					Caractéristiques			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	M ₂ O M=K, Na	MO M=Ca, Mg	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	D ₅₀ (µm)	Masse spécifique (g.cm ⁻³)
55,0	40,0	1,5	1,4	0,8	0,3	17	5,3	2,4

2. Protocole de synthèse des mousses

Le silicate alcalin et les pastilles d'hydroxyde correspondantes sont mélangés dans un bécher en téflon avec un barreau magnétique à une vitesse d'environ 650 tours/minute. Cette agitation permet la dissolution complète des pastilles d'hydroxyde dans la solution. Ensuite le métakaolin et la fumée de silice sont ajoutés simultanément dans la solution et sont agités pendant trois minutes à environ 1000 tours/minute. Le mélange homogène est ensuite coulé dans le moule approprié puis placé à l'étuve à une température T_1 pendant un temps t puis éventuellement à une nouvelle température T_2 jusqu'à consolidation. Les moules utilisés pour réaliser la consolidation sont en polypropylène ou en polystyrène de forme cylindrique de diamètre Φ et de hauteur H ($\Phi=1,4, 3,3$ or 5 cm, $H=7$ cm). Le protocole de synthèse utilisé est décrit à la Figure II.1 et les compositions sont données en ANNEXE 4.

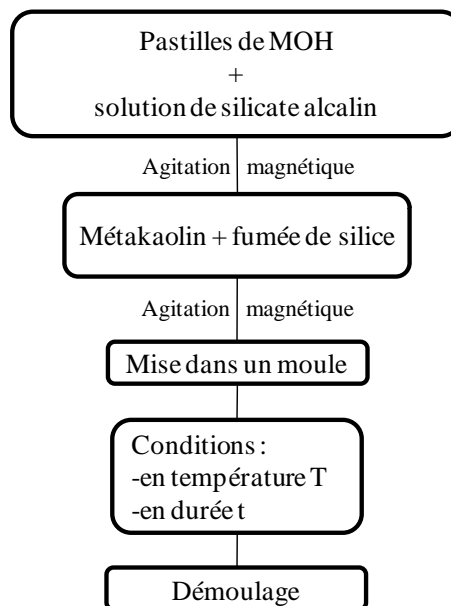


Figure II.1 : Protocole de synthèse des mousses

3. Nomenclature

Les échantillons sont référencés (ANNEXE 5) selon la nomenclature suivante :

$$\frac{m}{m_0} \Phi M . F_i^{t_1 - T_1} T_2$$

- où M représente le cation alcalin
- F_i la fumée de silice
- Φ le diamètre du moule cylindrique, en cm, dans lequel est introduit le mélange
- m/m_0 le rapport de la masse d'échantillon m en grammes sur la masse de référence $m_0=29,3g$
- t_1 le temps de traitement en heures à la première température notée T_1 , T_2 la température finale si elle est différente de T_1

A titre d'exemple un échantillon élaboré avec une masse de $1,5 m_0 g$ de mousse potassium coulé dans un moule de 5 cm de diamètre puis mis à l'étuve à $25^\circ C$ après une étape de 2 heures à $70^\circ C$

sera noté: $1,5 K . F_i^{2-70} 25$

II. Techniques de caractérisation du matériau

1. Suivi de la formation de la mousse

L'expansion volumique (E_v) d'une mousse est suivie durant sa formation. La quantité notée $E_v = \frac{V(t)}{V_0}$ est le rapport entre le volume de la mousse à l'instant t $V(t)$ et le volume de mousse initialement introduit V_0 . La valeur de $V(t)$ est obtenue à partir des hauteurs minimum et maximum atteintes sur les bords du moule et de la hauteur absolue maximale mesurées à l'aide d'un pied à coulisse de précision 0,01 mm. Dans le cadre de moules cylindriques le détail du calcul de E_v à partir de ces données est reporté en ANNEXE 6.

La perte de masse de l'échantillon est suivie également durant sa formation. L'échantillon est retiré de l'étuve et pesé sur une balance (Denver Instruments SI-603) précise à $10^{-3} g$ puis remis à la température considérée. La Figure II.2 présente un exemple de courbe d'expansion volumique et de perte de masse dans le temps. Les évolutions de ces deux courbes seront analysées au Chapitre III.

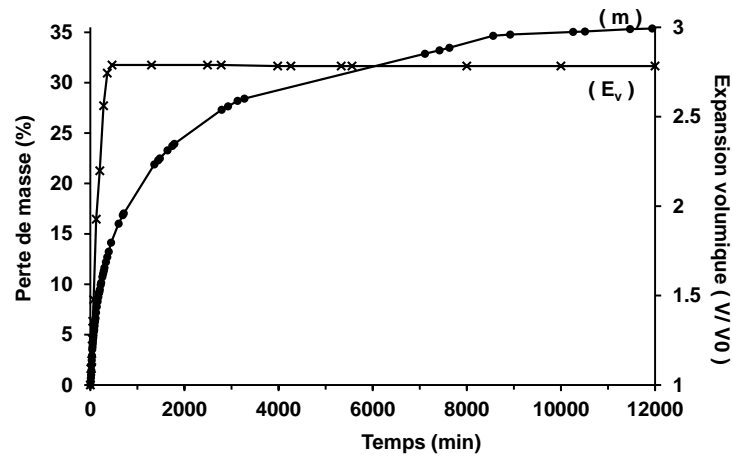


Figure II.2 : Variation des valeurs de perte de masse (m) et d'expansion volumique (E_v) au cours du temps pour une mousse potassium $^{3,3}_{1}\text{K.F}_2^{70}$

2. Détermination de la taille des pores

La microstructure du matériau peut être analysée par microscopie optique ou électronique sur des coupes du matériau, brutes ou polies, puis par traitement d'images.

a) Microscopie optique

La microscopie optique est réalisée sur un appareil de type (Nikon eclipse 50i). Ce microscope ne possède qu'une faible profondeur de champ et nécessite une surface d'échantillon plane. Dans le cadre de matériaux poreux, il est préférable d'imprégner le matériau avec une résine, colorée et opaque si nécessaire. Les matériaux synthétisés étant difficiles à polir sans dégradation, une coupe droite du matériau non imprégné est utilisée avec des grossissements inférieurs à 100.

b) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est réalisée à l'aide d'un Cambridge Stereoscan S260 doté d'une microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray) ou un JEOL-JSM 7400F. L'échantillon est placé sur un porte échantillon puis métallisé par ajout d'un dépôt métallique de platine. Les échantillons poreux sont fortement métallisés.

c) Identification de la taille des pores

La répartition en taille des pores est établie à partir des analyses de différentes coupes de l'échantillon à différentes hauteurs par le logiciel Image J. Les diamètres des pores sont comptabilisés en fonction de leur taille afin de déterminer la valeur du diamètre moyen Γ_v [1 - 2] de chaque coupe selon l'équation II-1. Le diamètre retenu pour un pore i en 2D correspond au diamètre équivalent D_{equ} du disque de même surface (équation II-2). Les pores étant de formes circulaires ou proches en 2D, ce diamètre est représentatif.

$$\Gamma_v = \frac{\sum_{i=0}^n n_i d_i^4}{\sum_{i=0}^n n_i d_i^3} \quad \text{Equation.II-1}$$

où d_i est le diamètre du pore de la classe i , n_i/n le rapport nombre de pore de la classe i sur le nombre total de pores

$$D_{\text{equ } i} = 2\sqrt{\frac{S_{p_i}}{\pi}} \quad \text{Equation.II-2}$$

Où S_{p_i} est la surface du pore i mesurée

3. Analyse thermique

L'analyse différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG) permet de caractériser le comportement d'un matériau synthétisé lors d'une montée en température ou son évolution à température fixe lors de sa synthèse. Cette analyse met en évidence les changements d'états physico-chimiques par mesure de différence de température entre l'échantillon et un corps de référence d'une part (ATD) et par suivi de sa masse (ATG). Les mesures sont effectuées sur un appareil Setaram Setsys Evolution. L'échantillon synthétisé est placé dans un creuset en platine avec une montée en température de 5°C/min dans la gamme 30-1200°C sous air.

4. Propriétés physico-chimiques

a) Mesure de surface spécifique

La surface spécifique est la surface accessible lors d'une réaction et traduit la réactivité du corps. Les mesures de surface spécifiques sont effectuées avec un appareil Micrometrics Tristar II par adsorption d'azote basse température (77K). La théorie B.E.T (Brunauer – Emmett - Teller) prend en compte la surface recouverte par chaque molécule d'azote (16 \AA^2) et le nombre de molécules recouvrant l'échantillon sous forme de "monocouche". L'échantillon est dégazé à 200°C dans des tubes à essai jusqu'à l'obtention d'un vide de 50 mTorr puis placé dans l'appareil, plongé dans l'azote liquide, pour la mesure en mode BET 5 points. La masse d'échantillon à introduire doit correspondre à une surface développée de 20m² environ.

b) Mesure de masse volumique apparente et masse spécifique

La masse volumique apparente ρ d'un échantillon est mesurée par le rapport entre la masse d'un parallélépipède de mousse sur son volume apparent. La masse spécifique est la masse volumique théorique ρ_0 d'un solide dense. Dans le cas des mousses, elle correspond à celle de son squelette solide. Elle est déterminée ici sur un broyat de mousse passant au travers d'un

tamis de 40 μ m de façon à éliminer au maximum la porosité fermée. La mesure est effectuée sur cette poudre, étuvée préalablement à 70°C, à l'aide un pycnomètre à hélium Accupyc 1330 (Micrometrics). Les paramètres de mesure utilisés sont un volume de cellule de 1 ou 3,5 cm³, un nombre de purges avant mesure est de 5 avec une pression de purge de 0,7 bar et une pression de mesure de 1,35 bar et un taux d'équilibre de 0,005 psig/min et la mesure a lieu à température ambiante.

Ces mesures permettent d'estimer le taux de porosité x_p [3] grâce à l'équation II-3 :

$$x_p = 100 * \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \quad \text{Equation.II-3}$$

III. Conductivité thermique du matériau final

Trois méthodes ont été utilisées pour déterminer la conductivité thermique des matériaux poreux géopolymères basées sur la mesure d'une résistance thermique (le fluxmètre), ou sur la mesure de la diffusivité thermique α (flash laser) ou encore sur la variation de température d'un fil interne (le fil chaud).

1. La méthode du fluxmètre

Le principe repose sur la mesure d'une résistance thermique en fonction de l'épaisseur de l'échantillon [4]. Dans l'étude la mesure de conductivité thermique effective λ_{eff} a été réalisée avec un fluxmètre Captec³, schématisé Figure II.3, capable de mesurer des conductivités thermiques dans la gamme 0,04-2,5 W.m⁻¹.K⁻¹. La mesure nécessite au minimum trois échantillons parallélépipédiques de base 30mm*30 mm plane, homogènes à l'échelle de mesure, de morphologie et de chimie identiques mais d'épaisseurs différentes comprises entre 1,5 et 5 mm pour une mesure.

3 CAPTEC, 22, Allée des Ecuries – PA de la plaine, 59493 Villeneuve d'Ascq, FRANCE

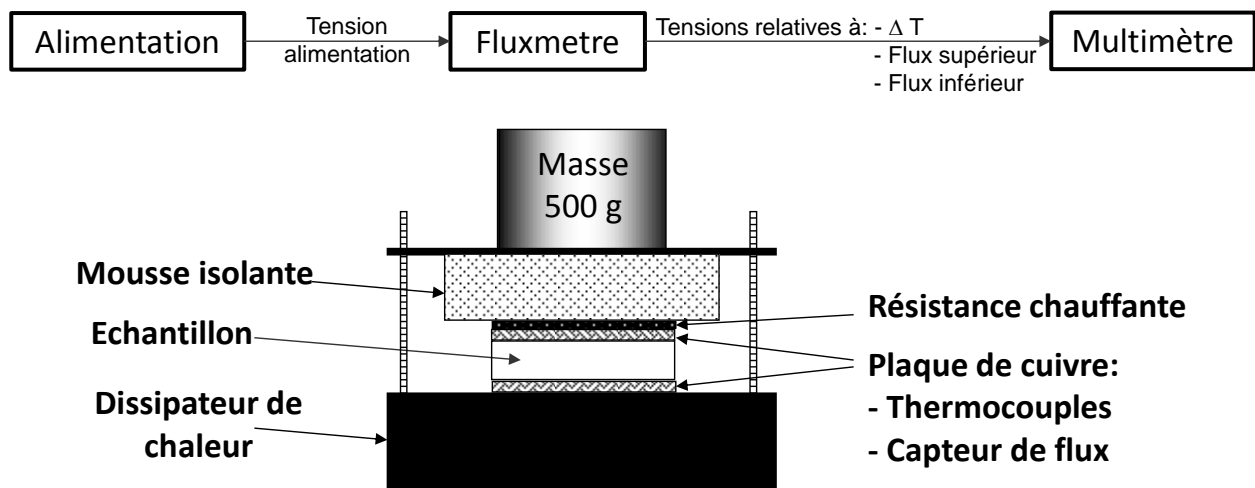


Figure II.3 : Schéma de principe de la méthode du fluxmètre Captec

L'échantillon est placé entre deux plaques de cuivre de même surface comportant chacune un capteur de flux thermique thermoélectrique et un thermocouple. La plaque supérieure possède en plus une source de chaleur alimentée par une alimentation de puissance (SL-1730 SB) qui permet d'appliquer un flux de chaleur constant au sein de l'échantillon puisqu'un dissipateur est installé sur la partie basse du fluxmètre. Une masse de 500 g est placée sur le dispositif de façon à optimiser les contacts entre l'échantillon et les plaques de cuivre.

Un flux constant de chaleur est appliqué de sorte qu'il corresponde à une différence de température $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$ aux bornes de l'échantillon. Ce flux surfacique moyen ϕ_{moy} est calculé à partir des flux surfaciques sortant inférieur ϕ_{inf} et entrant supérieur ϕ_{sup} relevés par des capteurs thermoélectriques et lus sur multimètre (Keithley 2000 de précision 10^{-4} V). La valeur de ce flux ainsi que la différence de température ΔT permettent le calcul de la résistance thermique apparente R_{app} selon l'équation II-4 :

$$R_{\text{app}} = \frac{\Delta T}{\phi_{\text{moy}}} \quad \text{Equation.II-4}$$

Cette résistance est composée de la somme de la résistance thermique de l'échantillon R_{th} et de la résistance de contact relative entre les plaques et l'échantillon R_{c} . Il faut donc écrire :

$$R_{\text{app}} = R_{\text{th}} + R_{\text{c}} = \frac{e}{\lambda} + R_{\text{c}} \quad \text{Equation.II-5}$$

avec e : l'épaisseur e l'échantillon, λ sa conductivité thermique

Le terme R_{c} est supposé constant pour un même matériau et plusieurs mesures sur différentes épaisseurs permettent de s'affranchir de ce terme et de tracer la droite $e=f(R_{\text{app}})$ dont le coefficient directeur est la conductivité thermique du matériau notée λ . La Figure II.4 illustre une mesure de conductivité sur une mousse de géopolymère à base de potassium pour quatre

épaisseurs utilisées. Le résultat donne une conductivité de $0,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une résistance e contact de $3,8 \text{ K. m}^2.\text{W}^{-1}$.

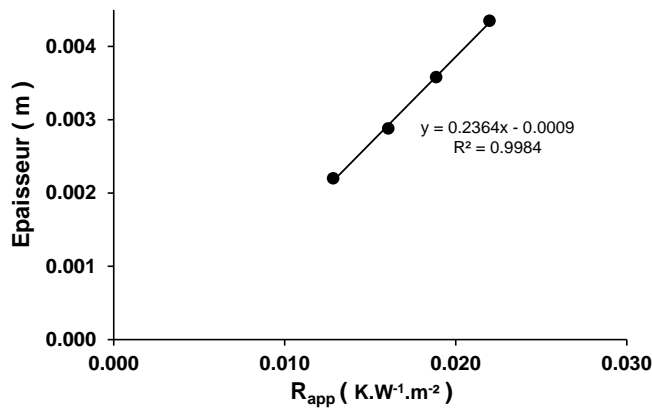


Figure II.4 : Exemple de courbe $e=f(R_{app})$ pour une mousse géopolymère à base de potassium ayant un taux de porosité de 67%

Le fluxmètre s'étalonne par vérification de la valeur de conductivité thermique d'un étalon de conductivité thermique connue. Les échantillons servant ici à l'étalonnage sont des plaques de différentes épaisseurs de plexiglas de conductivité thermique égale à $0,19 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les mesures répétées sur les étalons donnent une précision de $\pm 1 \%$ ou $\pm 0,002 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ par rapport à la consigne.

2. La méthode flash laser

Il est possible de déterminer la conductivité thermique d'un matériau via la mesure de sa diffusivité thermique α par la méthode flash laser [5]. En supposant le matériau comme homogène à l'échelle de l'échantillon [6] et en connaissant sa densité apparente ρ ainsi que sa capacité calorifique C_p , la relation II-6 permet de remonter à sa conductivité thermique via sa diffusivité α :

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad \text{Equation.II-6}$$

L'échantillon est sollicité sur une face par une impulsion laser, la chaleur absorbée est transmise dans le matériau. Sur la face opposée à la sollicitation, un détecteur quantifie l'énergie sortante puis le signal pré-amplifié est analysé par un oscilloscope sous forme de thermogramme donnant la température en fonction du temps. L'analyse de ce thermogramme permet le calcul de la diffusivité thermique. Le matériau doit être homogène à l'échelle de l'échantillon [6] et celui-ci ne doit pas être « transparent » vis-à-vis du laser pour ne pas endommager le détecteur. Il peut être opacifié par un dépôt de carbone par pulvérisation pour éviter ce problème. Enfin l'épaisseur

e de l'échantillon doit nécessairement être supérieure à une épaisseur critique (équation II-7) pour que la mesure soit fiable [7].

$$e \succ \sqrt{230 * \tau * \alpha}$$

Equation.II-7

avec τ le temps d'impulsion

La Figure II.5 présente un thermogramme d'une pastille de mousse géopolymère broyée et pressée pour analyse. La méthode choisie pour analyser cette courbe est celle de Degiovanni [8], qui permet de prendre en compte les pertes de chaleur aux bordures de l'échantillon. Cette méthode d'analyse aboutissant à l'obtention d'une valeur de diffusivité est abordée en ANNEXE 7.

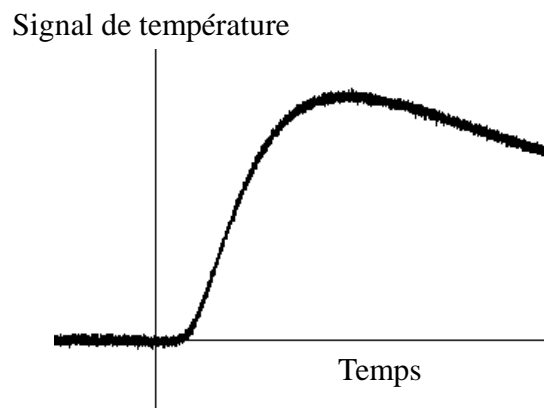


Figure II.5 : Thermogramme de pastille de poudre pressée de mousse géopolymère à base de potassium

Dans cette étude le laser utilisé est un YAG dopé néodyme avec une longueur d'onde de 1,054 μm et une énergie ajustable entre 28 et 128 Joules et des temps d'impulsion très courts de l'ordre de 450 μs , proche du pic de dirac. Le détecteur est de type MCT constitué d'une cellule photoconductrice en HgCdTe. Les mesures sont effectuées à température ambiante mise en étude de l'échantillon une nuit à l'étuve à 70°C puis refroidissement sans reprise d'humidité dans un dessiccateur.

3. La méthode du fil chaud

La méthode du fil chaud est beaucoup utilisée pour caractériser thermiquement des liquides, moins fréquemment des solides. Cette méthode est basée sur l'échauffement d'un fil fin conducteur englobé dans le matériau testé dont l'évolution de température dans le temps $T(t)$ est analysée. L'échauffement se fait par effet joule avec l'application d'un courant électrique

constant à travers le fil. Par résolution de l'équation de la chaleur non stationnaire (Chapitre I.II.3.a) dans le cas idéal d'un fil infini de géométrie cylindrique et de rayon quasi nul (ligne) [9], la variation de température ΔT du fil à un instant t par rapport à sa température initiale T_0 est donnée par la relation II-8 :

$$\Delta T = \left(\frac{q}{4\pi\lambda} \right) \ln \left(\frac{4t\alpha}{r_0^2 C} \right) \quad \text{Equation.II-8}$$

Avec, q le flux de chaleur linéique appliqué ($W. m^{-1}$), λ et α respectivement la conductivité et la diffusivité thermique du milieu extérieur, t le temps de chauffe, r_0 le rayon du fil, et $C = \exp(\gamma)$ avec γ la constante d'Euler ($\gamma = 0,5772$)

Cette équation reste valable pour un matériau homogène isotrope uniquement pendant un temps d'expérience limité durant lequel le flux thermique n'est pas arrivé aux limites géométriques de l'échantillon et où les effets de convection sont négligés [10]. Entre autre, sur le temps t

d'expérience, la condition $\left(\frac{t\alpha}{r_0^2} \right) \gg 1$ est nécessaire. Enfin la résistance de contact doit être

bonne pour permettre un transfert de la chaleur vers le milieu. Lors de l'expérience, à un instant t le potentiel électrique $E(t)$ du fil mesuré donne accès à l'augmentation de température du fil $\Delta T(t)$ grâce à la relation II-9 :

$$E(t) = [R_0(1 + \beta_0 \Delta T(t))]i \quad \text{Equation.II-9}$$

Avec R_0 la résistance thermique du fil à la température initiale T_0 , β_0 le coefficient thermique du fil défini par $R(T_0) = R_0$ et donnant l'évolution de la résistance électrique du fil avec la température

Expérimentalement, la conductivité thermique λ de l'échantillon est donnée par la relation :

$$\lambda = \left(\frac{qR_0\beta_0 i}{4\pi} \right) \left(\frac{\partial E(t)}{\partial \ln(t)} \right)^{-1} \quad \text{Equation.II-10}$$

Avec $\left(\frac{\partial E(t)}{\partial \ln(t)} \right)$ qui représente la pente de la partie linéaire de $E(t) = f(\ln(t))$ satisfaisant les hypothèses des équations II-8 et II-9.

La méthode utilisée a été développée par Garnier et al. [10 - 11]. L'installation et le principe d'acquisition sont détaillés en ANNEXE 8. Le fil est pris en étau entre deux plaques de mousse. La tension $E(t)$ est mesurée aux bornes du fil et tracée en fonction de $\ln(t)$ pour calculer la conductivité thermique de l'échantillon selon l'équation II-10. Sur une courbe de résultat (Figure

II.6), les hypothèses de temps de mesure et de non convections doivent être respectées pour avoir la zone expérimentale valide.

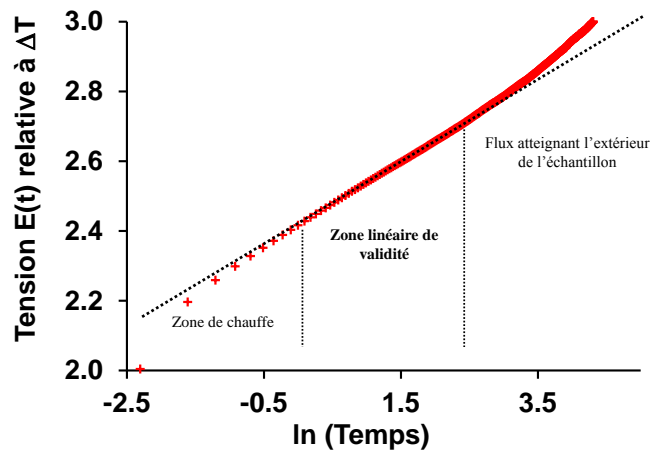


Figure II.6 : Exemple de courbe $E(t)=f(\ln(t))$ pour une mousse potassium

IV. Outils de simulation numérique

La simulation numérique de la conductivité thermique d'une mousse se fait en 4 étapes successives :

- 1) la construction d'une géométrie représentative de l'échantillon
- 2) le maillage de cette structure
- 3) le calcul par éléments finis

1. Construction

Lors de l'étude, le logiciel SALOME est un outil permettant de créer nos structures poreuses à partir de scripts python '.py' dans lesquels il est possible de modifier les paramètres d'entrées. Cet aspect permet de contrôler plusieurs paramètres sur la construction de la porosité en fonction des observations de la microstructure réelle. La cohérence des structures créées est vérifiée par exportation en fichiers '.txt' des différents diamètres créés et de leur distribution sur des coupes planes de la structure.

2. Maillage

Le maillage des VER est effectué sous SALOME et exporté en fichier '.med'. SALOME présente encore l'avantage de pouvoir effectuer le maillage dans la foulée de la construction par code. Parmi la bibliothèque d'algorithmes de maillage, l'algorithme choisi est le NETGEN1D_2D_3D.

3. Calcul thermique

Le code de calcul Code Aster est utilisé pour effectuer le calcul thermique par éléments finis. Les différents fichiers '.med' etc sont utilisés pour l'opération. Des fichiers résultats sont demandés en plus au logiciel pour vérifier l'intégrité d'un calcul terminé ou des éventuels problèmes.

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] R. D. Cadle, *Particle size theory and industrial applications*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1965.
 - [2] T. Allen, *Particle size measurement*, London New Capman and hall., Powder technology series, 3rd Ed., 1981.
 - [3] E. Jämstorp, M. Strömme, G. Frenning, *Modeling structure-function relationship for diffusive drug transport in inert porous geopolymer matrices*, Journal of Pharmaceutical Sciences **100** (10), 2011, pp. 4338-4348.
 - [4] J. Hladik, *Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux*, Vol. Fluxmètres à gradient thermique, Edition Marson, Paris, 1990.
 - [5] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity*, Journal of Applied Physics **32** (9), 1961, pp. 1679-1684.
 - [6] H. Bouayad, *Contribution à la caractérisation thermique de matériaux multicouches. Problème de l'homogénéisation*, Thèse de doctorat, Limoges, 1993.
 - [7] A. Mokhtari, *Application d'une méthode aux différences finies pour déterminer la diffusivité thermique de matériaux multicouches*, Thèse de doctorat, Limoges, 1995.
 - [8] A. Degiovanni, *Contribution à l'étude de la diffusivité thermique*, Thèse de doctorat, Lyon, 1975.
 - [9] S. G. S Beirão, M. L. V. Ramires, M. Dix, C. A. Nieto De Castro, *A new instrument of the thermal conductivity of fluids*, International Journal of Thermophysics **27** (4), 2006, pp.1018-1041.
 - [10] J. P. Garnier, J. P. Maye, J. Saillard, G. Thévenot, A. Kadjo, S. Martemianov, *A new transient hot-wire instrument for measuring the thermal conductivity of electrically conducting and highly corrosive liquids using small samples*, International Journal of Thermophysics **29** (2), 2008, pp. 468-482.
 - [11] M. Hamour, J. P. Garnier, J. C. Grandidier, A. Ouibrahim, S. Martemianov, *Thermal conductivity characterization of gas diffusion layer in Proton exchange membrane fuel cells and electrolyzers under mechanical loading*, International Journal of Thermophysics **32** (5), 2011, pp.1025-1037.
-

CHAPITRE III. CONTROLE DE LA POROSITE DES MOUSSES

I. INTRODUCTION.....	57
II. INFLUENCE DES PARAMETRES EXTERNES	57
1. Température	57
A. Cas d'une mousse potassium à 70°C	57
B. Mousses à base de potassium à différentes températures.....	61
2. Cycles de températures	64
3. Interaction mousse / moule.....	68
4. Interaction mousse / air : surface d'échange	69
III. INFLUENCE DES PARAMETRES INTERNES.....	72
1. Fumée de silice	72
A. Porosité selon la fumée de silice utilisée.....	72
B. Mélanges de fumées de silice	73
2. Influence du silicate et du cation.....	74
A. Perte de masse et expansion volumique.....	74
B. Morphologie des mousses	75
C. Comportement en température	76
3. Mise en évidence de la teneur en eau.....	77
A. Taille des pores et expansion volumique	77
IV. DISCUSSION DES DIFFERENTS PARAMETRES INFLUENÇANT LA FORMATION DE LA MOUSSE	78
V. ASPECT CINETIQUE	80
1. Aspect cinétique des cycles de température.....	81
2. Influence du diamètre sur la croissance de la mousse	84
VI. CONCLUSION	86

I. Introduction

Ce chapitre a pour but de comprendre et de contrôler la formation de la porosité d'une mousse géopolymère afin de sélectionner certains matériaux dont la conductivité thermique sera mesurée. Les différents paramètres régissant la porosité comme la température, le temps et les réactions liées aux interfaces (liquide / solide / gaz) vont être étudiés et ont fait l'objet de deux publications [1 - 2]

II. Influence des paramètres externes

Les différents paramètres étudiés sont la température, des cycles de températures, le type de moule utilisé et la quantité de matière introduite.

1. Température

A. Cas d'une mousse potassium à 70°C

a) Expansion volumique et perte de masse

La Figure III.1 (A, B) présente l'évolution des valeurs d'expansion volumique ($E_v = V/V_0$) et de perte de masse (Δm) de l'échantillon à base de mousse potassium $^{3,3}_1K.F_2^{70}$. Ces suivis dans le temps présentent une bonne reproductibilité (ANNEXE 9). La variation de E_v montre qu'une valeur de 2,8 est très rapidement atteinte alors que la variation de masse continue à évoluer jusqu'à une valeur de 35,5 % en masse.

Le zoom de ces variations au tout début de la réaction (Figure III.1B), révèle que l'évolution dans le temps de ces données peut être assimilable, en grande partie, à une variation de type logarithmique jusqu'à ce que la valeur finale soit atteinte. Le comportement très lent, en début de réaction sera détaillé dans la partie V.1 de ce chapitre. Lors de la mise en présence de tous les réactifs, il y a production en continu de dihydrogène gazeux. Très rapidement, il y a formation en contact avec le milieu extérieur d'une interface solide/gaz, qui favorise les réactions de polycondensation à ce niveau. L'expansion volumique finale $E_v=2,8$ est atteinte après 6h de réaction. Les variations observées pour la perte de masse, sont respectivement dues à des phénomènes de dissolution des réactifs et à la formation de différents réseaux énoncés dans la partie bibliographique (Chapitre I.III.4.d).

Afin de vérifier le comportement de la mousse en température, des courbes d'analyses thermiques sont données à la Figure III.2. Les trois pics endothermiques, respectivement à 120°C, 225°C et 440 °C, ont été attribués à la perte de l'eau physisorbée, à des espèces hydrogénocarbonatées et à de l'eau structurale due à l'existence d'une phase zéolite par

Prud'homme et al. [3]. Les pertes de masses observées sont également en accord avec les quantités introduites.

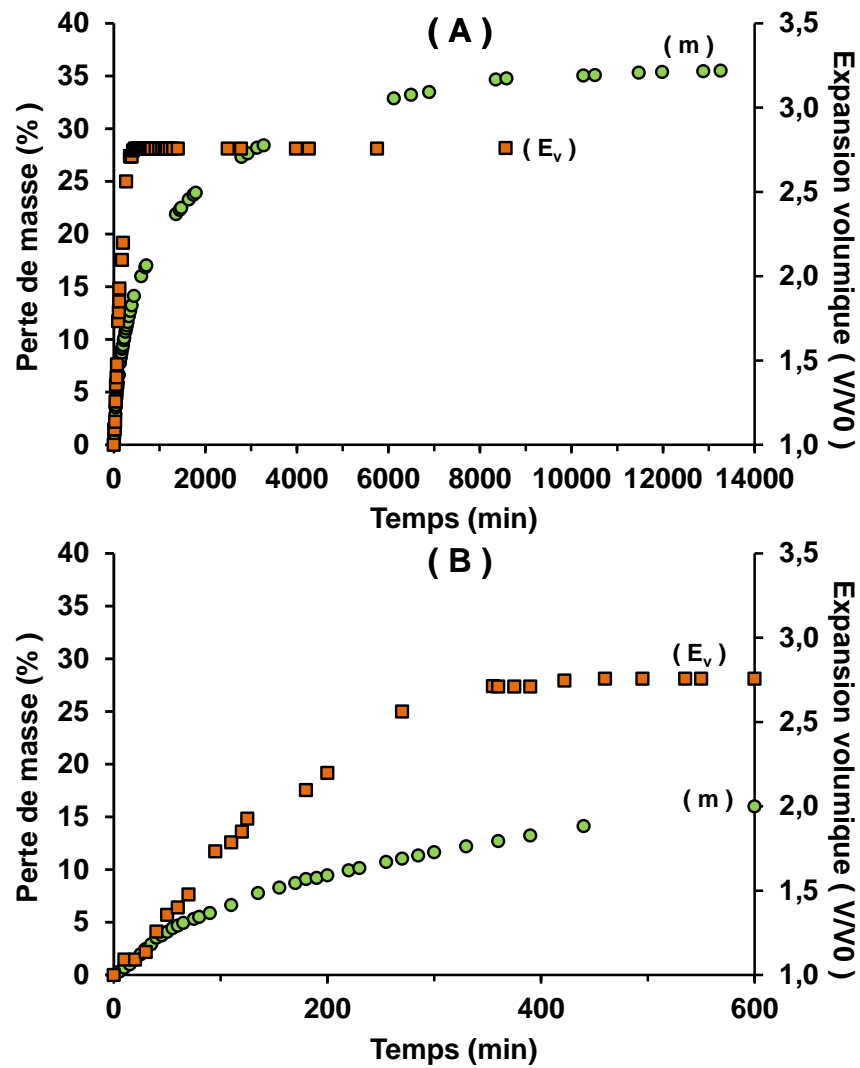


Figure III.1 : Variation des valeurs de perte de masse (m) et d'expansion volumique (E_v) au cours du temps pour une mousse potassium $^{3,3}_{1}\text{K.F}_2^{70}$ (A) durant toute l'expérience jusqu'à un séchage final et (B) pour un élargissement au début de réaction

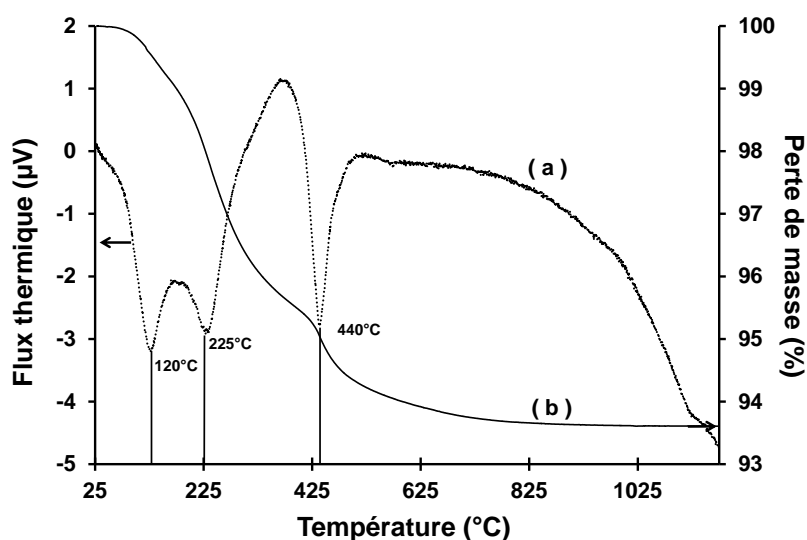


Figure III.2 : (a) Flux de chaleur et (b) perte de masse pour l'échantillon $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{70}$

b) Morphologie de la mousse

Afin d'observer et vérifier la morphologie de la mousse après le séchage final, la procédure de découpe de la mousse et d'observation en microscopie (Chapitre II.II.2) a été réalisée. Les photographies du matériau pour une température de synthèse de 70°C sont présentées à la Figure III.3 pour trois hauteurs différentes.

Dans un premier temps, les résultats obtenus à la température de 70°C avec notamment les variations en termes de diamètre moyen et de masses volumiques apparentes en fonction de la hauteur de coupe (Figure III.4) seront discutés. Les évolutions observées, pour une température de réaction de 70°C, montrent des variations importantes de diamètre des pores au sein de l'échantillon pouvant se répartir en trois zones selon la hauteur de coupe :

- Zone 1 : de 0 à 35 % et 70 à 80%, où la taille moyenne des pores est similaire, stable et égale à 3,4 mm
- Zone 2 : de 40 à 70%, où la taille des pores est très importante et de valeur maximale de 8 mm avec une forte hétérogénéité
- Zone 3 : au-delà de 80%, où le diamètre décroît très rapidement dû à la formation d'une couche superficielle nommée croûte

Globalement, la répartition en taille de pores macroscopiques, reste très étendue donnant à 70°C un caractère hétérogène avec des tailles élevées. Ceci peut être expliqué par une compétition entre les cinétiques des réactions de polycondensation conduisant à la solidification du matériau, et la production de dihydrogène. Les différences de zones sont en relation avec la compétition entre la formation du réseau de gel (la viscosité) et celle des bulles de gaz (la quantité de gaz), et les interactions entre bulles voisines. De plus, au contact des parois et de l'air, il y a également des interactions.

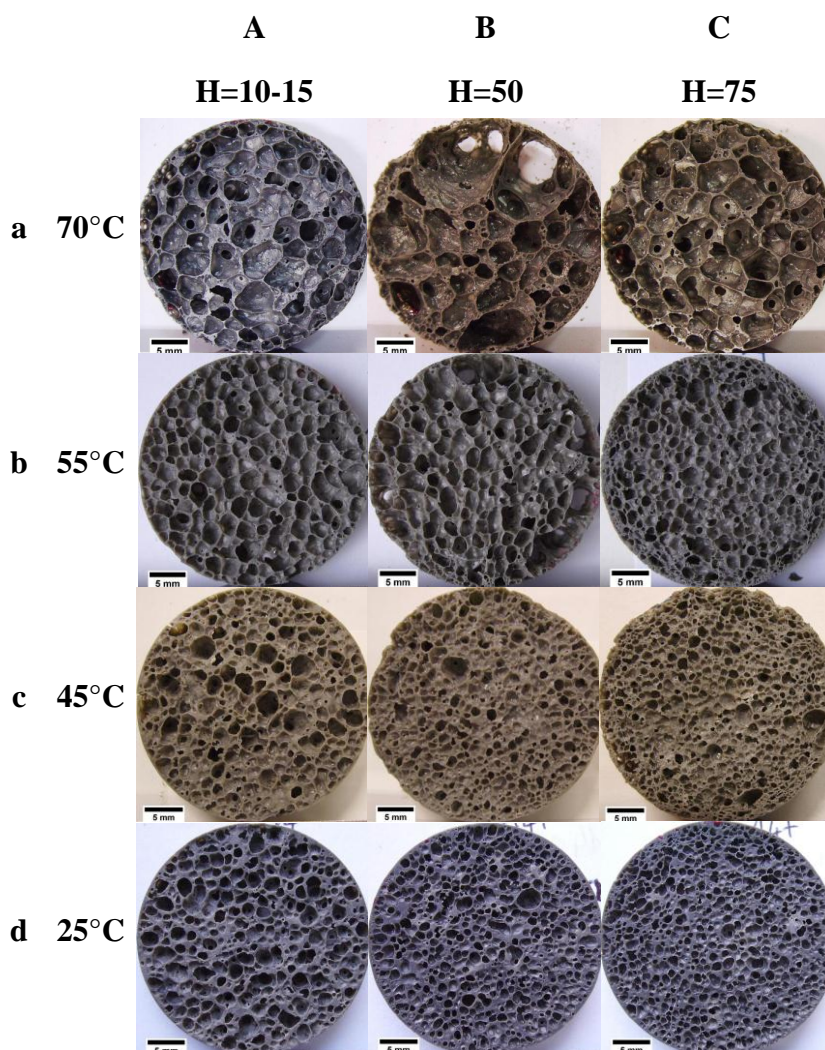


Figure III.3 : Morphologie de coupes d'une mousse à base de potassium placée à (a) 70°C (b) 55°C (c) 45°C et (c) 25°C pour des hauteurs de (A) H=10-15% (B) 50% (C) 75%

Les valeurs de masses volumiques apparentes, comprises entre $0,29$ et $0,36 \text{ g.cm}^{-3}$, en accord avec les résultats des valeurs de Γ_v , seront discutées plus en détail dans la suite de ce chapitre.

La synthèse de cette mousse géopolymère à 70 °C lui confère un caractère hétérogène et la variation en tailles de pore est inversement proportionnelle à celle de la masse volumique.

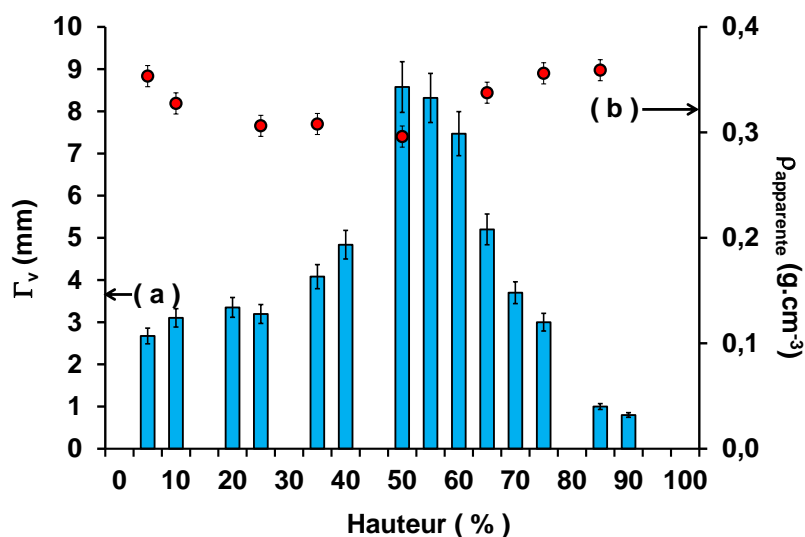


Figure III.4 : Variations des valeurs de (a) Γ_v et de (b) la masse volumique apparente pour un échantillon $^{3,3}_1K.F_2^{70}$ sec selon la hauteur de coupe

B. Mousses à base de potassium à différentes températures

a) Expansion volumique et perte de masse

Afin de comprendre l'effet de la température sur la formation de la mousse, différentes températures de réaction complémentaires ont été choisies (25°C, 45°C, 55°C). La Figure III.5 présente les valeurs de perte de masse et d'expansion volumique de mousses réalisées à différentes températures pour des temps intermédiaires de 1, 10, 20, 30 et 150 heures. Le temps final correspond, au temps pour lequel la perte de masse ne varie plus pour chaque température considérée, soit 7 jours (70°C), 9 jours (55°C), 12 jours (45°C) et 20 jours (25°C). Les courbes complètes dans le temps de la perte de masse et des expansions volumiques sont présentes en (ANNEXE 10) pour les différentes températures.

Les valeurs finales des expansions volumiques atteintes sont respectivement de 2,8, 2,25, 2,05 et 1,65 pour les températures de 70, 55, 40 et 25°C et sont atteintes respectivement après 6 h, 24 h, 40 h et 10 jours. Quelle que soit la température considérée, les allures des courbes $E_v(t)$ et $m(t)$ sont similaires. Cependant plus la température est élevée, plus la valeur d'expansion volumique maximale sera élevée et atteinte rapidement. Ceci corrobore l'importance de la température sur les cinétiques de réaction, détaillées ultérieurement dans ce chapitre. Il en est de même pour les évolutions des pertes de masse, puisque la vitesse de perte augmente avec la température et il y a une convergence vers la valeur finale de 35,5 % obtenue à 70°C. Ces résultats suggèrent qu'une variation sur la morphologie en fonction de la température de synthèse devrait être observée.

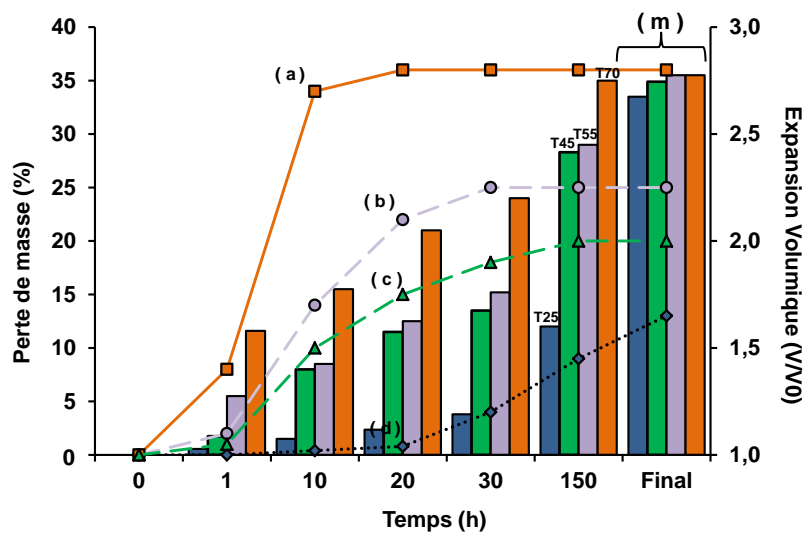


Figure III.5 : Valeurs de perte de masse (m) et d'expansion volumique (a, b, c, d) à différents temps pour des mousses $^{3,3}_1\text{K.F}_2^T$ de températures de synthèse de 70°C, 55°C, 45°C et 25°C

b) Morphologie des mousses

Les photographies (Figure III.3) révèlent des changements de taille des pores, reportés sur la Figure III.6 en termes de Γ_v pour les mousses $^{3,3}_1\text{K.F}_2^T$ selon la hauteur de coupe, pour les différentes températures (70°C, 55°C, 45°C et 25°C). Pour des raisons de présentation, les valeurs de Γ_v (> à 6 mm) de l'échantillon $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{70}$ à 70°C comprises entre 50 et 60% ne sont pas représentées.

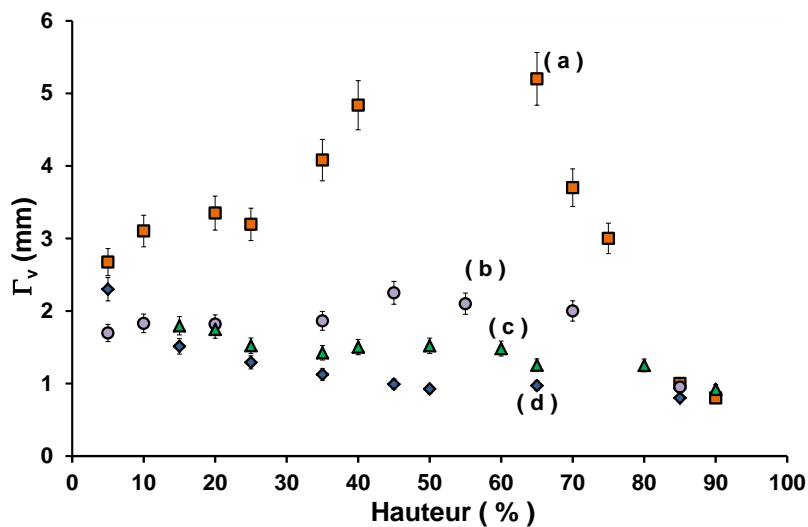


Figure III.6 : Valeurs de Γ_v d'échantillons $^{3,3}_1\text{K.F}_2^T$ selon la hauteur de coupe et pour des températures de (a) T=70°C (b) T=55°C (c) T=45°C et (d) T=25°C

De manière générale, la taille des pores augmente avec la température sauf pour une hauteur supérieure à 80 % où les interactions avec le milieu extérieur prédominent. Dans ce domaine, les tailles des pores sont relativement proches quelle que soit la température d'expérience

considérée. Ce point sera détaillé ultérieurement. Comme évoqué précédemment, à 70°C, trois zones sont visibles, avec notamment au cœur de l'échantillon une zone très hétérogène (4-8 mm). Une diminution de la température de 15°C (55°C) entraîne une distribution de la taille des pores resserrée entre 1,8 et 2,3 mm et par conséquent moins hétérogène qu'à T=70°C. A partir de T = 45°C, il y a une inversion, puisque la taille des pores décroît lentement et est comprise entre 1,8 et 1 mm.

A 70°C, la formation du réseau polymérique ainsi que sa consolidation sont très rapides en périphérie, provoquant l'accumulation d'une concentration de gaz au cœur du produit. Quand la température de synthèse diminue, les deux réactions (production de H₂ et polycondensation) ralentissent avec la diminution de l'agitation thermique. Cependant l'évolution de leur cinétique avec la température semble ne pas être identique car il existe une température comprise entre 45°C et 55°C pour laquelle un mécanisme devient prédominant et inversement. Dans le cas où il y a prédominance des réactions de polycondensation, ceci entraîne un emprisonnement des bulles, empêchant leur coalescence. A l'inverse, lorsque la production de dihydrogène est prédominante, il y a coalescence et hétérogénéité du milieu. La représentation des valeurs de Γ_v pour chaque zone en fonction de la température (Figure III.7) met en évidence qu'un équilibre existe à 50°C puisque toutes les zones pourraient avoir une valeur commune de diamètre moyen de pore environ égale à 1,8 mm.

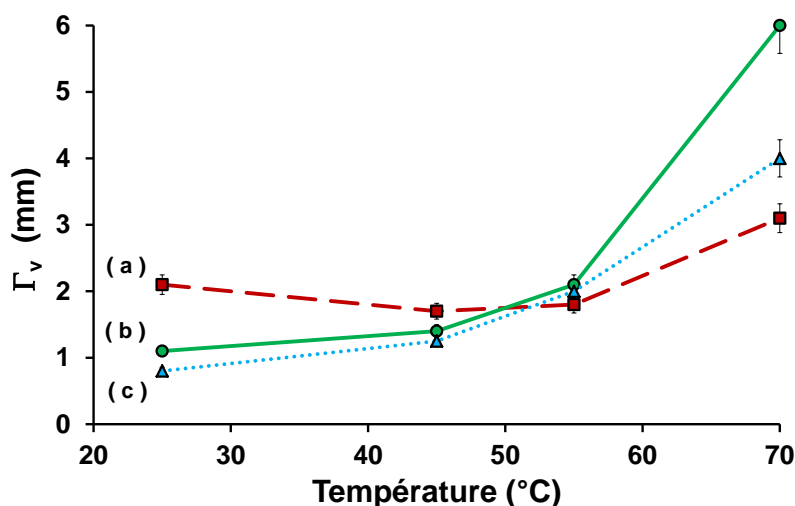


Figure III.7 : Evolution des valeurs de Γ_v avec la température de synthèse des échantillons $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{\text{T}}$ à différentes hauteurs de coupe de (a) 10-15% (b) 50% (c) 75 %

L'augmentation de la température de synthèse entraîne une meilleure réactivité permettant de diminuer le temps de consolidation des mousses. Les premiers contrôles de la porosité sont possibles en abaissant la température de synthèse. Le meilleur compromis pour

l'échantillon $^{3,3}_1K.F_2^T$, du point de vue de sa porosité, serait une température comprise entre 45°C et 55°C.

2. Cycles de températures

Le contrôle de la porosité étant possible par la température, il a été envisagé d'effectuer des cycles de températures à différents temps pour une température initiale de réaction de 70°C ($^{3,3}_1K.F_2^{70}_{T_2}$) qui favorise la formation de réseaux de type géopolymère [4]. La température T_2 sera de 25°C ou de 55°C. La Figure III.8 présente les résultats des Γ_v pour les mousses ayant subi des cycles $^{3,3}_1K.F_2^{t_1-70}_{55}$ ou $^{3,3}_1K.F_2^{t_1-70}_{25}$ selon la hauteur de coupe exprimée en % de la hauteur totale. Les photographies correspondantes sont données à la Figure III.9.

Les variations de température imposées induisent des changements de gamme de répartition poreuse. En effet, pour un cycle 70°C-55°C, la gamme est de 1,25-1,65 mm contre 0,5-0,75 mm pour le cycle 70°C-25°C. De plus, ceci induit une homogénéisation de la porosité. Cependant, il faut noter que le temps de séjour à la température de 70°C est également un paramètre à prendre en compte. Il semblerait qu'un temps d'une heure à 70°C soit le temps requis pour maîtriser la répartition poreuse.

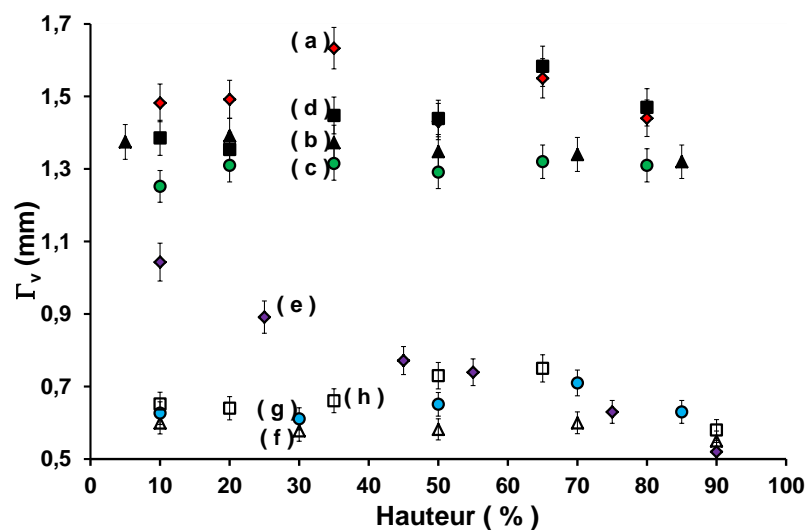


Figure III.8 : Valeurs de Γ_v selon la hauteur pour des cycles (a \blacklozenge , b \blacktriangle , c \bullet , d \blacksquare) $^{3,3}_1K.F_2^{t_1-70}_{55}$ et (e \blacklozenge , f \triangle , g \bullet , h \square) $^{3,3}_1K.F_2^{t_1-70}_{25}$ avec des temps de palier t_1 de (a, e) 0,5h (b, f) 1h (c, g) 1,5h (d, h) 2h)

Les coupes relatives à ces différents échantillons (Figure III.9) confirment l'homogénéité de la porosité. De plus, les tailles des pores macroscopiques sont peu dispersées, particulièrement pour

les mousses ayant subi des paliers de cycles de 1 h et 1,5 h. Cette remarque est importante compte tenu de l'influence d'une forte dispersion sur la valeur moyenne que représente le Γ_v .

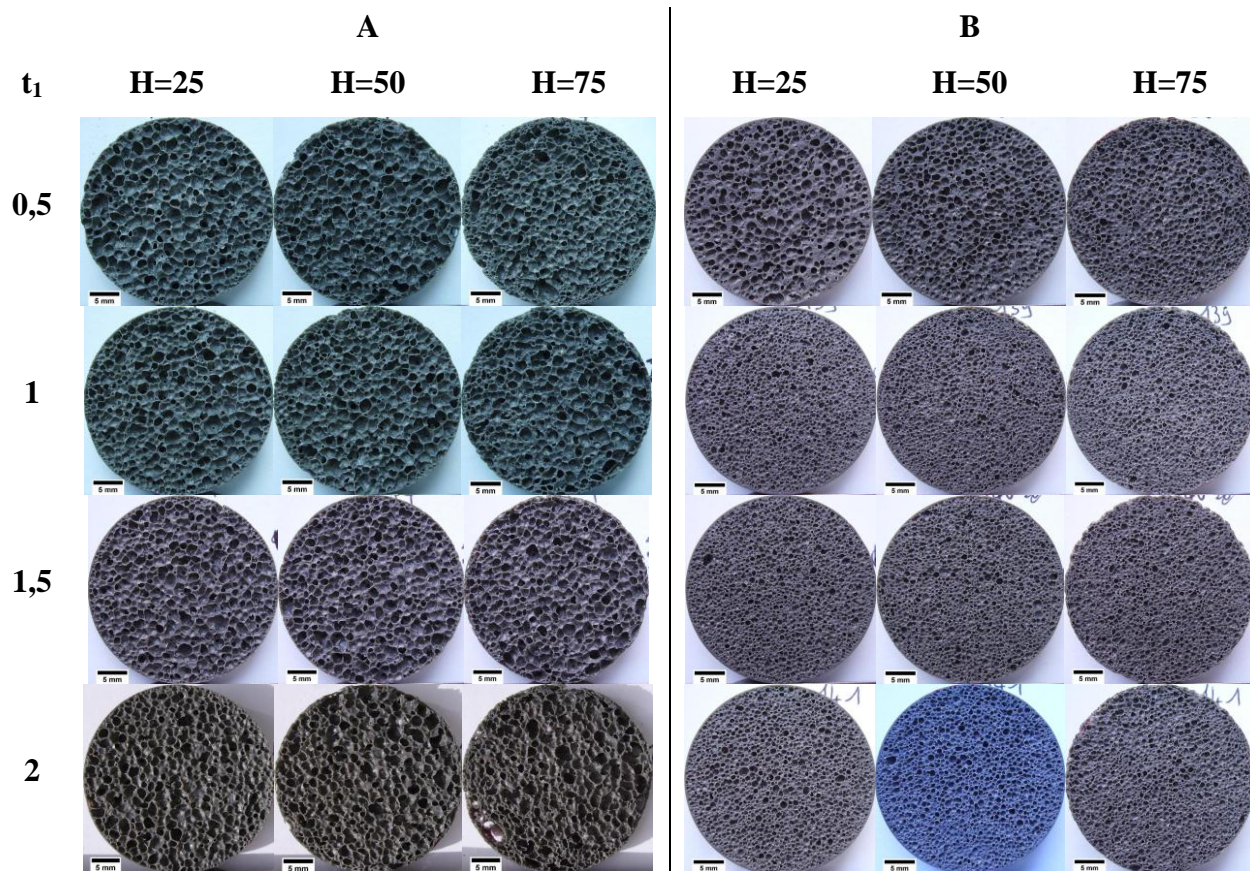


Figure III.9 : Coupes des échantillons (A) ${}^{3,3}_1\text{K.F}_2^{t_1-70}_{55}$ et (B) ${}^{3,3}_1\text{K.F}_2^{t_1-70}_{25}$ pour des hauteurs de 25, 50 et 75 %.

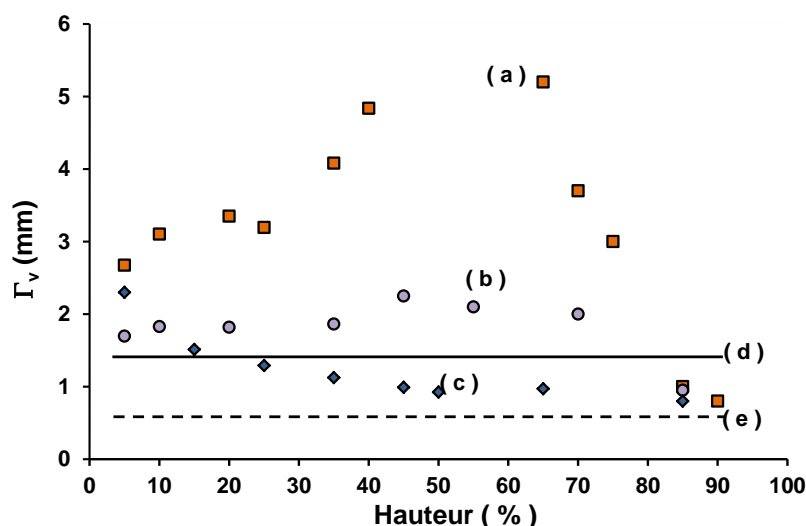


Figure III.10 : Valeurs de Γ_v selon la hauteur pour des échantillons $^{3,3}_1\text{K.F}_2^T$ pour (a■) $T=70^\circ\text{C}$ (b●) 55°C (c◆) 25°C et les gammes de valeurs obtenues pour des cycles (d) $70^\circ\text{C}-55^\circ\text{C}$ (e) $70^\circ\text{C}-25^\circ\text{C}$

Afin de mieux mettre en évidence le rôle du temps de séjour, il a été reporté sur la Figure III.11, la valeur moyenne de Γ_v ainsi que la valeur de l'expansion volumique E_v , pour les échantillons de référence (70°C , 55°C et 25°C) et pour les cycles de température ($70^\circ\text{C}-55^\circ\text{C}$ et $70^\circ\text{C}-25^\circ\text{C}$). Il apparaît très nettement que les valeurs moyennes de Γ_v des échantillons diminuent avec les cycles thermiques avec un minimum de taille pour des paliers de 1 h ou 1,5 h à 70°C . En effet, au-delà de ce temps de palier, la taille des pores augmente (échantillon $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{2-70}$ à une hauteur de 75%) et l'expansion volumique est modifiée. Cependant, celle-ci est moins affectée puisque la quantité de gaz responsable de la porosité est inchangée, ce n'est que la taille des bulles qui est affectée.

Afin de vérifier cette hypothèse, la Figure III.12 présente les valeurs de densités apparentes de sections cylindriques de mousses à différentes hauteurs pour les échantillons références $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{1-T}$ et pour les deux cycles pour deux temps de palier (1h et 2h). Les valeurs de masses volumiques apparentes sont comprises entre 0,30 et 0,85 g.cm^{-3} . En prenant comme hypothèse que la masse volumique du squelette solide est de 2,35 g.cm^{-3} (déterminée sur une pastille pressée de poudre), il est alors possible de déterminer un taux de porosité compris entre 65 et 85% (Chapitre II.II.4b). Les masses volumiques apparentes les plus faibles sont caractéristiques des échantillons élaborés aux plus hautes températures, de porosité hétérogène. Ainsi les échantillons élaborés à 70°C , 55°C et ceux élaborés avec des cycles $70^\circ\text{C}-55^\circ\text{C}$ ont des masses volumiques comprises entre 0,3 et 0,5 g.cm^{-3} . Les échantillons élaborés à 25°C et ceux élaborés avec des cycles $70^\circ\text{C}-25^\circ\text{C}$ sont situés dans la gamme de masse volumique de 0,7-0,85 g.cm^{-3} . Comme évoqué précédemment, sur la hauteur, ce sont les cycles de palier 1h qui ont les masses

volumiques les plus stables comparativement aux échantillons élaborés aux températures de références.

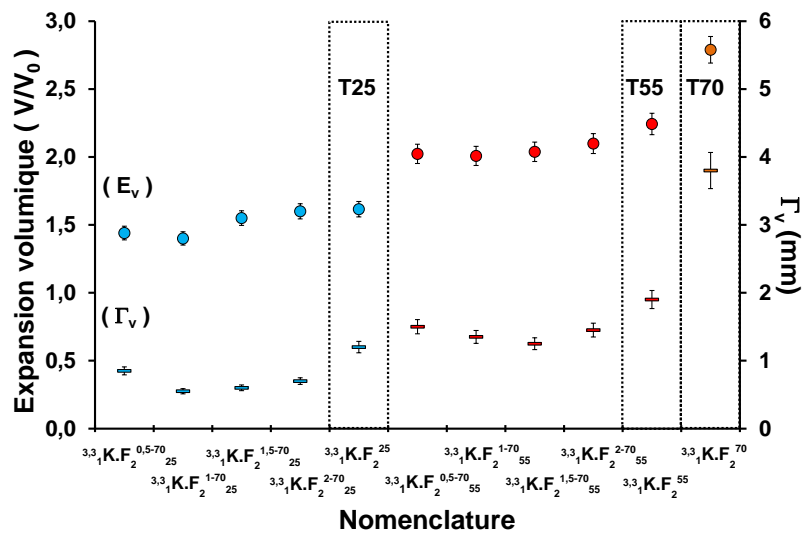


Figure III.11 : Variations des valeurs d' E_v et de Γ_v pour les échantillons $^{3,3}_1K.F_2^{1-70}_{55}$ et $^{3,3}_1K.F_2^{1-70}_{55}$ ainsi que pour les échantillons aux températures de références T_{25} , T_{55} , T_{70}

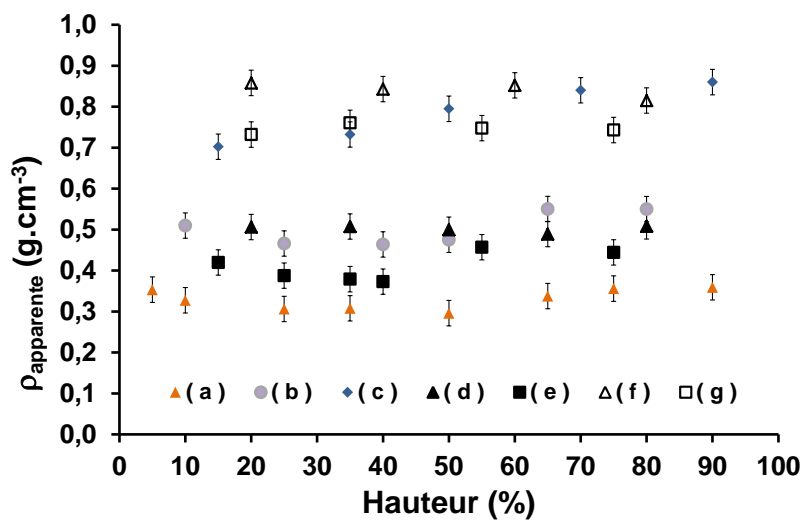


Figure III.12 : Valeurs de masse volumique apparente selon la hauteur pour les échantillons (a) $^{3,3}_1K.F_2^{70}$ (b) $^{3,3}_1K.F_2^{55}$ (c) $^{3,3}_1K.F_2^{25}$ et pour les cycles (d) $^{3,3}_1K.F_2^{1-70}_{55}$ (e) $^{3,3}_1K.F_2^{2-70}_{55}$ et (f) $^{3,3}_1K.F_2^{1-70}_{25}$ (g) $^{3,3}_1K.F_2^{2-70}_{25}$

Le contrôle de la porosité de ces mousses géopolymère est possible par des cycles de température avec un temps de séjour optimal à la température choisie d'une heure. Les valeurs des masses volumiques apparentes sont en parfait accord avec la répartition poreuse déduite de la taille des pores. Cependant, il reste à comprendre les interactions aux interfaces solide-gaz et solide-solide.

3. Interaction mousse / moule

Afin de comprendre les interactions dues au moule lors de la formation et notamment les forces exercées par le dégagement gazeux, deux types de moules de modules d'Young différents ($E_{\text{polystyrène}} = 3\text{GPa}$ - $E_{\text{polypropylène}}=1.5\text{ GPa}$) en polypropylène et en polystyrène ont été sélectionnés. La Figure III.13 présente les valeurs de Γ_v en fonction de la hauteur de coupe pour l'échantillon $^{3,3}_1\text{K.F}_1^{70}$ synthétisé dans ces moules. Les variations observées sont similaires, sauf au sein du cœur du matériau, où les valeurs de Γ_v sont plus importantes dans le cas du moule en polystyrène de module d'Young plus élevé. Dans ce cas, la coalescence des bulles de gaz semble favorisée. En présence d'un moule plus souple, les bulles de gaz sont plus libres et elles peuvent se répartir plus aléatoirement. Les valeurs d'expansion volumique quasi identiques (2,8 / polystyrène ; 2,7 / polypropylène) confirment cette hypothèse.

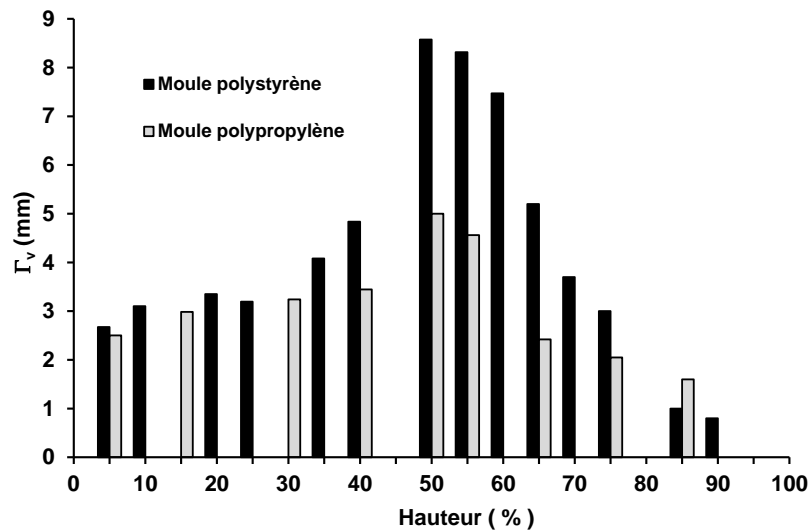


Figure III.13 : Variation des valeurs de Γ_v pour un échantillon $^{3,3}_1\text{K.F}_1^{70}$ à différentes hauteurs selon le moule utilisé

Les résultats précédents ont montré que la mousse à base de potassium atteignait son maximum d'expansion à partir de 6h à 70°C. Afin de mieux comprendre le rôle joué par la paroi du contenant lors de la réaction de géopolymérisation, des démoulages successifs à différents temps ont été réalisés pour l'échantillon $^{3,3}_1\text{K.F}_1^{70}$. Celui-ci est par la suite à nouveau maintenu à la température de 70°C. La Figure III.14 présente les résultats des tendances générales des variations des valeurs de Γ_v en fonction de la hauteur de coupe dans la gamme 10-70% pour des temps avant démoulage de (a) 6h (b) 8h (c) 24h et (d) 48h. Un temps de démoulage inférieur à 6 h entraîne un affaissement de l'échantillon. Les photographies en ANNEXE 11 montrent les différentes coupes observées. De façon générale, plus le démoulage est effectué rapidement plus

la taille des pores diminue et les hétérogénéités selon la hauteur s'amenuisent. Il est difficile de conclure sur ce type d'expérience sachant que ce matériau est constitué de quatre composés à savoir, un réseau géopolymère, un réseau de silice amorphe, un composé de type $K_2Si_2O_5$ et un composé cristallisé de type zéolite. Des études structurales par résonance magnétique nucléaire auraient pu permettre d'obtenir des informations, mais cela ne faisait pas l'objet de ce travail.

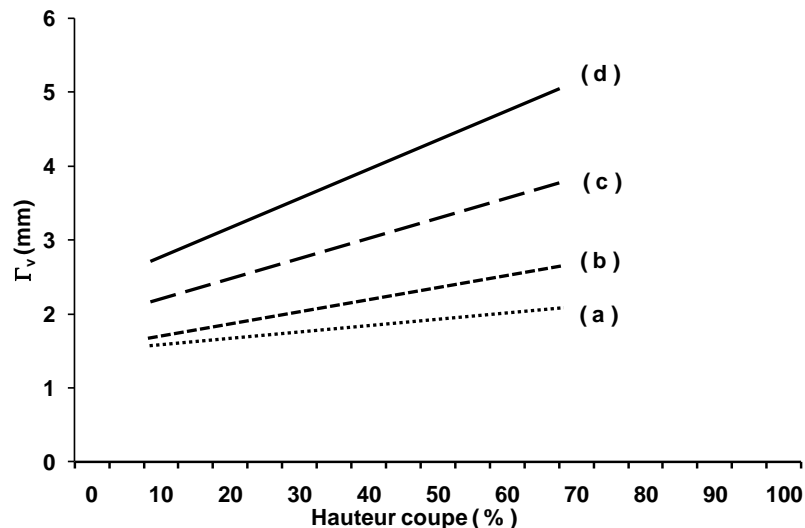


Figure III.14 : Variations des valeurs de Γ_v d'un échantillon $^{3,3}_1K.F_1^{11-70}$ selon la hauteur de coupe pour des temps avant démoulage de (a) 6h (b) 8h (c) 24h et (d) 48h

Le contrôle de la répartition poreuse est possible en modifiant les interactions solide – solide c'est à dire mousse - moule

4. Interaction mousse / air : surface d'échange

Le contrôle de la porosité de la mousse dépend de la température, du cycle retenu, du contenant mais aussi de l'interaction avec la pression extérieure exercée par l'air. Dans cette partie, il sera abordé la modification de surface d'échange pour une même quantité de mousse afin de visualiser les effets sur la porosité. Différentes manipulations ont été réalisées comme la modification du diamètre du moule utilisé ou encore la quantité de matière introduite.

La Figure III.15 présente les valeurs d'expansions volumiques et de Γ_v moyens des échantillons $^{\phi}_mK.F_2^T$, pour différentes températures ((A) 70°C, (B) 55°C et (C) 25°C), pour des masses différentes et des moules de diamètres différents ($\phi = 1,4, 3,3$ et 5 cm). Les masses introduites sont choisies de sorte à avoir des valeurs constantes de rapport ϕ/H . Les valeurs du rapport ϕ/H communes aux différents échantillons sont 1,5 et 5,4, avec une valeur commune de m/m_0 égale à 1. Cependant, la quantité de matière introduite est limitée pour le moule de diamètre 1,4 cm du fait de sa hauteur de 5 cm.

A 70°C, les valeurs d'expansions volumiques E_v et les valeurs de Γ_v obtenues pour les échantillons synthétisés dans les moules de diamètre $\phi = 1,4$ cm, ${}^{1,4}_{0,08 \rightarrow 0,18} \text{K.F}_2^{70}$, avec des rapports $\phi/H = 1,5, 1,0, 0,7$ sont respectivement égaux à 2,05, 2,10, 2,15 et 0,8, 1,65, 2,5 mm. Toujours à 70°C, pour les échantillons issus du moule de diamètre $\phi = 5$ cm, soit ${}^5_{1 \rightarrow 3,45} \text{K.F}_2^{70}$, avec des rapports $\phi/H = 5,4, 3,3, 2,3, 1,5$, les valeurs de E_v et Γ_v sont respectivement de 2,70, 2,65, 2,60, 2,65 et 0,90, 1,50, 2,70, 4,80 mm. Enfin pour les échantillons ${}^{3,3}_{0,27 \rightarrow 1} \text{K.F}_2^{70}$, avec des rapports de $\phi/H = 5,4$ et 1,5, les valeurs de E_v et Γ_v sont respectivement de 2,40, 2,80 et 0,8, 3,7 mm.

Quel que soit le diamètre utilisé, ces différents résultats révèlent que l'augmentation de la quantité de matière entraîne :

- i. une augmentation de la valeur du Γ_v du fait d'une consolidation plus tardive entraînant une forte concentration de bulles de gaz en interaction avec le milieu visqueux
- ii. une même expansion volumique liée au nombre de moles de gaz de dihydrogène produit.

Ce phénomène est beaucoup moins marqué pour une faible quantité de matière (échantillon ${}^{1,4}_m \text{K.F}_2^{70}$ et ${}^{3,3}_{0,27} \text{K.F}_2^{70}$) car la porosité n'a pas le temps de se développer et est figée

De même, pour une quantité de matière constante mais pour des diamètres variables (${}^5_1 \text{K.F}_2^{70}$ et ${}^{3,3}_1 \text{K.F}_2^{70}$), l'interface mousse/air est différente. Ceci entraîne une diminution de la taille des pores lorsque le diamètre augmente. En effet, le milieu est moins perturbé par la faible ou non coalescence des bulles.

En abaissant la température de synthèse à 55°C et 25°C (Figure III.15 B et C), les cinétiques de réaction sont ralenties et les différences entre les échantillons d'une même température s'amenuisent. Les valeurs de Γ_v et E_v diminuent en tendant vers des valeurs similaires à celles obtenues pour une température de synthèse de 25°C.

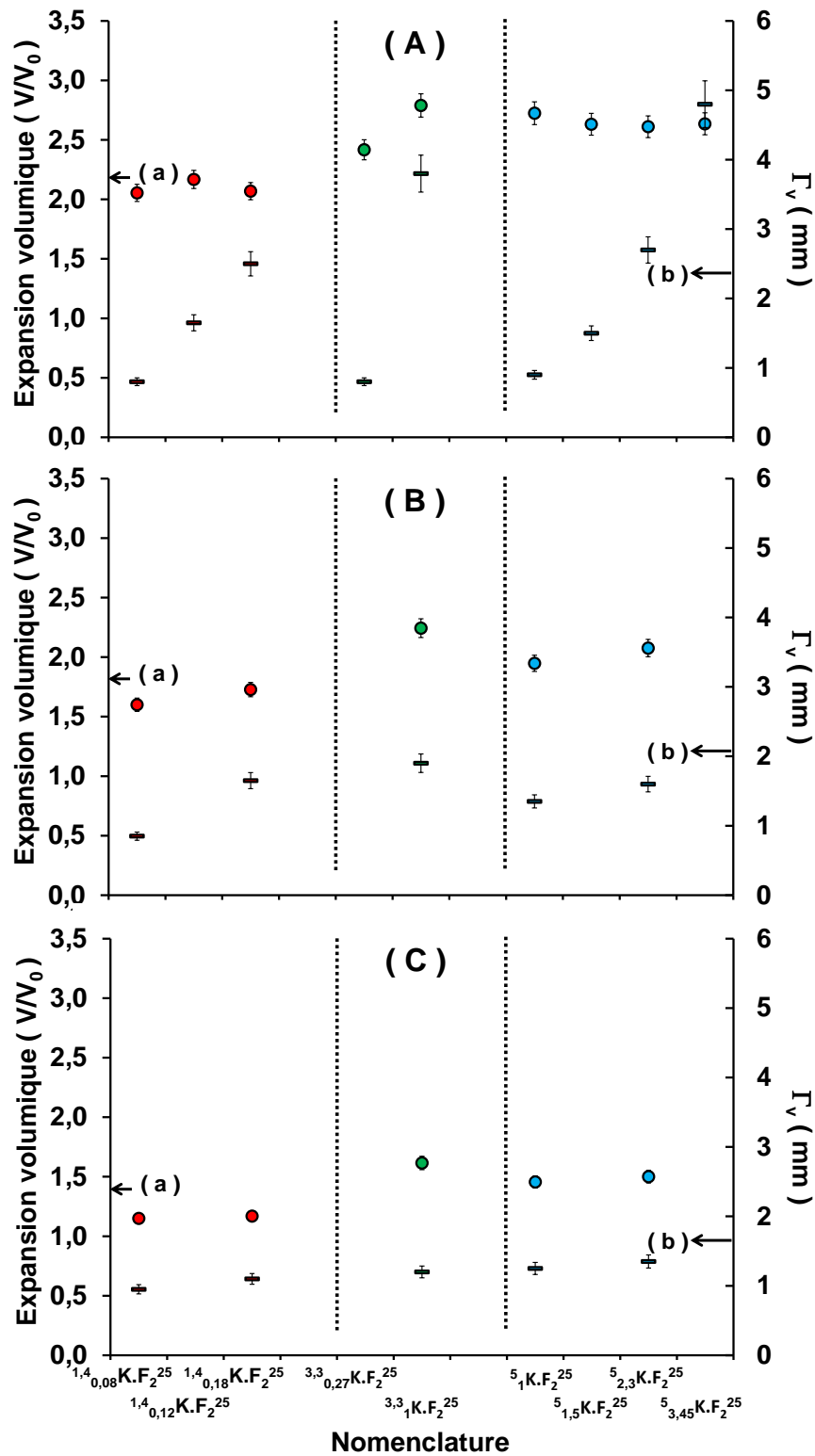


Figure III.15 : Variation des valeurs (a) d'expansion volumique et (b) de Γ_v selon la quantité de matière introduite et selon le diamètre du moule pour l'échantillon $\phi_m K.F_2^T$, pour les températures (A) 70°C (B) 55°C (C) 25°C

Les masses volumiques apparentes des échantillons synthétisés à 70°C ont des valeurs comprises entre 0,3 g.cm⁻³ et 0,5 g.cm⁻³ (Figure III.16). Ces masses volumiques donnent une indication sur le taux de porosité. Les tendances observées sur les Γ_v sont toujours similaires mais se retrouvent

inversées. Une mousse de faible masse volumique sera caractéristique d'une répartition poreuse plus étendue.

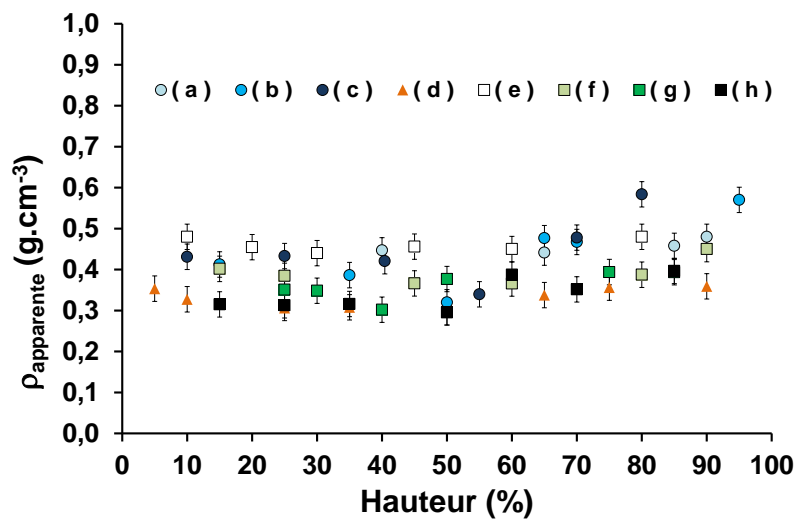


Figure III.16 : Masses volumiques apparentes selon la hauteur de coupe pour les mousses (a) $^{1,4}_{0,08}\text{K.F}_2^{70}$ (b) $^{1,4}_{0,12}\text{K.F}_2^{70}$ (c) $^{1,4}_{0,18}\text{K.F}_2^{70}$, (d) $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{70}$, (e) $^5_1\text{K.F}_2^{70}$ (f) $^5_{1,57}\text{K.F}_2^{70}$ (g) $^5_{2,3}\text{K.F}_2^{70}$ (h) $^5_{3,5}\text{K.F}_2^{70}$

Les paramètres comme les quantités de matière et la surface d'échange permettent également le contrôle de la porosité notamment à la température de 70°C.

III. Influence des paramètres internes

Les paramètres internes étudiés sont : différentes fumées de silice ainsi que des mélanges de fumées, la teneur en eau du mélange et la nature du cation compensateur.

1. Fumée de silice

A. Porosité selon la fumée de silice utilisée

La Figure III.17 présente les valeurs d'expansions volumiques et Γ_v obtenues pour des mousses réalisées à 70°C avec les différentes fumées de silice (taux de silicium Si^0 variable). Les valeurs des expansions comprises entre de 0 à 2,8 ainsi que les valeurs de Γ_v , varient proportionnellement avec la quantité de silicium libre présente au sein de la fumée de silice. Le matériau réalisé avec la fumée de silice sans silicium libre ne présente pas de macroporosité par rapport aux autres. La variation entre le taux de silicium libre et les données Γ_v ou E_v n'est pas linéaire, car il faut aussi prendre en compte la granulométrie de la silice qui va induire des différences de réactivité lors de la dissolution des matières premières [5]. La taille des pores

(photos ANNEXE 12) est en parfaite relation avec ce taux de silicium. Par conséquent, il est aussi possible de contrôler la porosité de cette mousse par le taux de silicium libre.

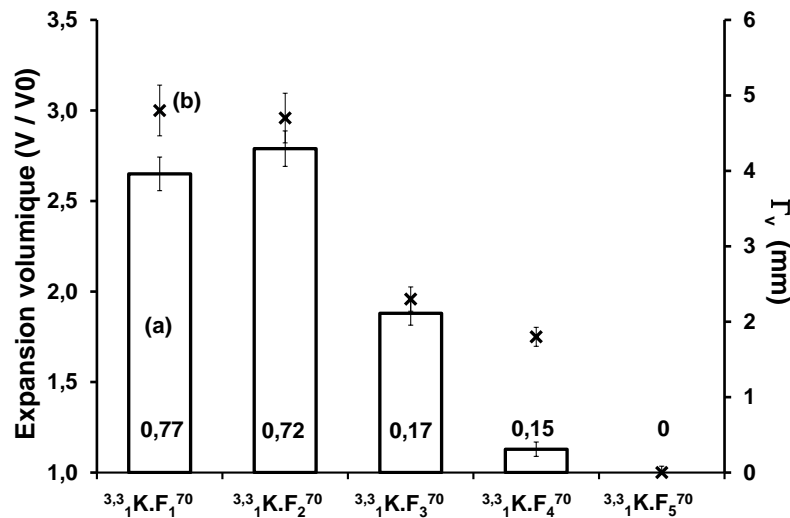


Figure III.17 : Variation des valeurs (a) de l'expansion volumique et (b) de Γ_v en fonction des échantillons $^{3,3}_1K.F_1^{70}$ (Valeurs du pourcentage massique du taux de silicium libre)

B. Mélanges de fumées de silice

A partir des résultats précédents, des compositions de mousses basées sur un mélange des fumées de silice F₁ avec silicium libre et F₅ sans silicium libre ont été réalisées à 70°C. La Figure III.18 présente les résultats d'expansion volumique et de Γ_v , pour les échantillons élaborés soit avec l'une ou l'autre des deux fumées de silice soit avec des mélanges de ces deux fumées dans les proportions 25/75, 50/50 et 75/25 % en fonction du taux de silicium final de la fumée ou du mélange des fumées. Les photographies des échantillons correspondants à différentes hauteurs sont données en ANNEXE 13. Les variations observées sont identiques aux données précédentes et confirment la dépendance de Γ_v et de E_v en fonction de la production de gaz dans des conditions d'interfaces liquide-solide-gaz identiques.

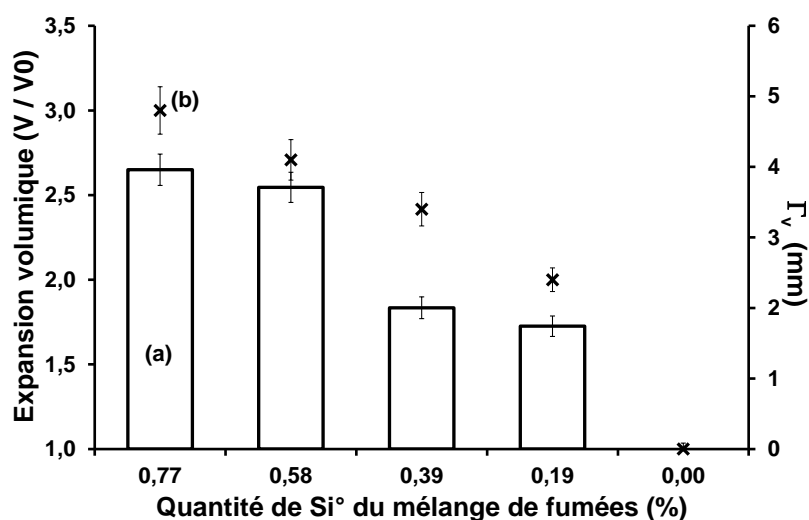


Figure III.18 : Variation des valeurs de (a) l'expansion volumique et de (b) Γ_v obtenus à 70°C en fonction du taux de silicium final du mélange de fumées pour les échantillons $^{3,3}_1K.(yF_1+zF_5)^{70}$

La teneur en silicium libre d'une fumée de silice, responsable de la production de gaz est une variable potentielle pour la répartition poreuse d'une mousse géopolymère.

2. Influence du silicate et du cation

A. Perte de masse et expansion volumique

La Figure III.19 A présente les valeurs des (a) pertes de masse et de (b) l'expansion volumique en fonction du temps pour des échantillons $^{3,3}_1M.F_1^{70}$ (M = K ou Na) et la Figure III.19 B est un agrandissement au début de réaction. Les différences de valeurs de pertes de masse sont caractéristiques de la teneur initiale d'eau contenue dans le silicate alcalin, à savoir 27% et 39% respectivement pour le cation sodium et le cation potassium. Ce point sera traité au paragraphe 3. Mise en évidence de la teneur en eau.

En revanche, les valeurs de E_v sont différentes avec 2,8 pour la mousse potassium contre 3,3 pour la mousse sodium. L'élargissement (Figure III.19 B) révèle que la formation de la mousse sodium est plus rapide (30 min) que celle à base de potassium qui nécessite 6 h. Ce paramètre est également apprécié, par la tenue physique de la mousse sodium supérieure à celle de la mousse potassium dès l'atteinte de l'expansion maximale. La quantité d'eau ainsi que les réactivités des divers mélanges peuvent être responsables. Ce phénomène est explicable à la fois par la différence de quantité d'eau et aussi par la nature du cation alcalin. En effet, ces deux types de matériau ne contiennent pas les mêmes composés à la fin de la synthèse [6]. Les énergies de formation mises en jeu sont alors différentes et les vitesses de réactions modifiées.

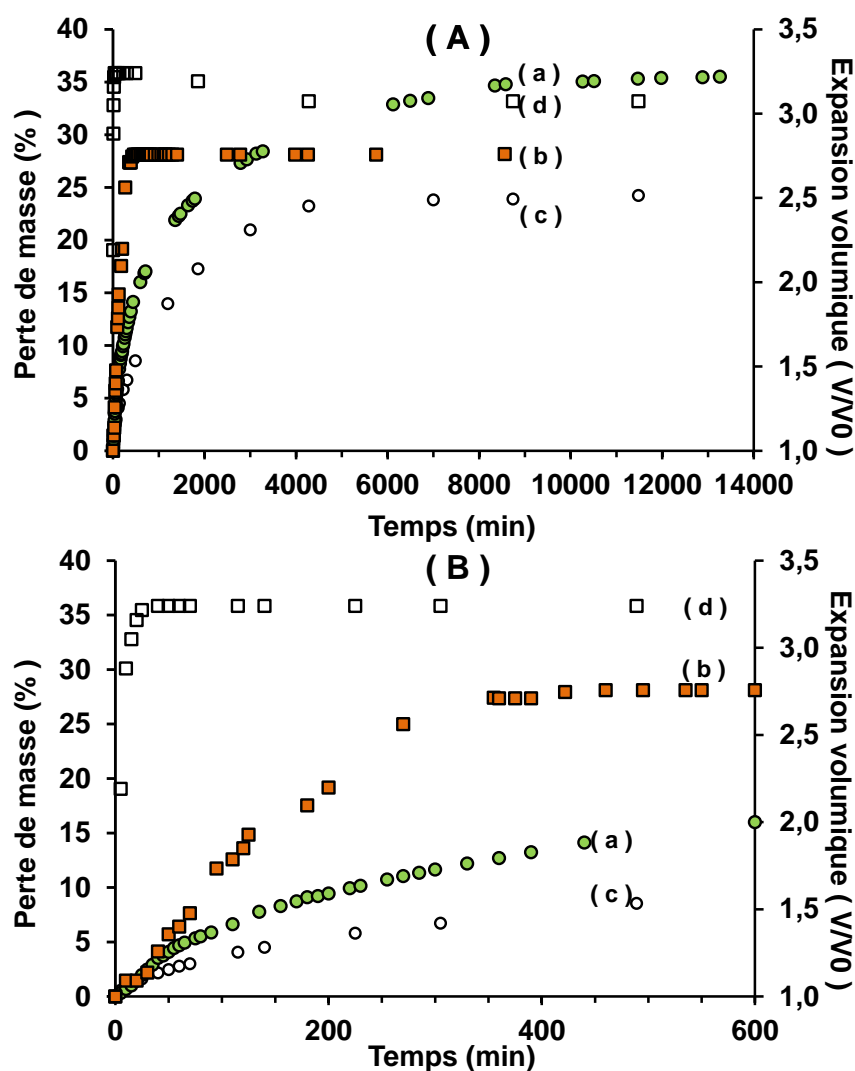


Figure III.19 : Valeurs (a, b) des pertes de masse et (c, d) de l'expansion volumique en fonction du temps des échantillons respectivement pour les échantillons $^{3,3}_1\text{K.F}_1^{70}$ et $^{3,3}_1\text{Na.F}_1^{70}$ (A) durant toute l'expérience jusqu'à séchage final et (B) pour un élargissement au début de la réaction

B. Morphologie des mousses

La Figure III.20 montre des photographies à H=25% des mousses $^{3,3}_1\text{M.F}_1^{70}$ à base de (a) potassium et (b) de sodium. La morphologie des pores de la mousse à base de sodium est de forme sphérique alors que celle de la mousse potassium est de type polyèdre. La mousse potassium possède un réseau de macropores connectés et de tailles de l'ordre de 2-4 mm alors que celle à base de sodium un réseau de pores de l'ordre de 0,5-0,8 mm. Ces différences de morphologie dues au cation alcalin et aux composés formés sont en relation avec la viscosité du mélange précurseur (non mesurable au laboratoire pour les conditions de basicité). Par conséquent, la microstructure de la mousse potassium est issue d'une dynamique de coalescence des bulles de gaz alors que celle de la mousse sodium est issue d'un système figé très rapidement

au sein duquel les bulles sont emprisonnées et restent sphériques. Dans ce dernier cas, il pourra y avoir une porosité au moins bimodale dépendant du temps de réaction.

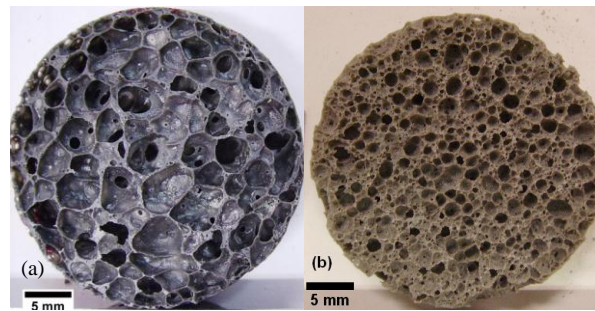


Figure III.20. Microstructure des mousses (a) ${}^{3,3}{}_{1}\text{K.F}_1^{70}$ et (b) ${}^{3,3}{}_{1}\text{Na.F}_1^{70}$ (H=25%)

C. Comportement en température

La Figure III.21 représente les valeurs moyennes (a) de Γ_v et (b) de E_v pour les deux mousses de type ${}^{3,3}{}_{1}\text{M.F}_1^T$ pour trois températures (25°C, 55°C et 70°C). Pour la mousse potassium, les expansions volumiques varient de 1,5 à 2,8 entre 25°C et 70°C alors que les expansions volumiques des mousses sodium varient seulement de 2,8 à 3,3. Il en est de même pour les tailles de pores qui varient de 2 mm /25°C jusqu'à 4 mm /70°C pour la mousse potassium, et de 1,15 mm /25°C à 1,4 mm /70°C pour la mousse sodium. Par conséquent, il semble que la différence de température soit un paramètre plus important pour le cation potassium que pour le cation sodium. Ceci est toujours dû à la quantité d'eau initialement présente dans le mélange qui régit la viscosité du milieu et à la réactivité du mélange.

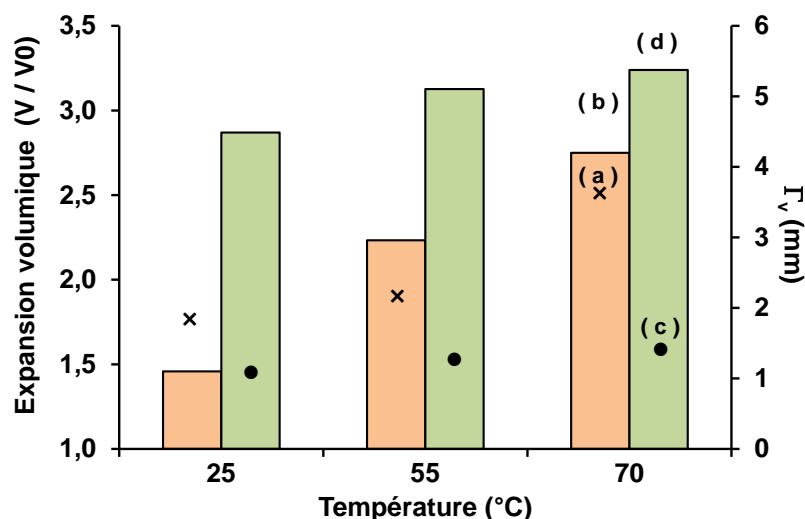


Figure III.21 : Variation des valeurs de (a, c) Γ_v et (b, d) E_v pour les échantillons respectivement (a, b) ${}^{3,3}{}_{1}\text{K.F}_1^T$ et (c, d) ${}^{3,3}{}_{1}\text{Na.F}_1^T$ à 25, 55 et 70°C

Le changement de cation alcalin entraîne des modifications de porosité de par le changement de viscosité liée à la teneur initiale du silicate alcalin mais également de par des réactivités différentes.

3. Mise en évidence de la teneur en eau

A. Taille des pores et expansion volumique

La Figure III.22 présente les expansions volumiques et les valeurs de Γ_v des différents échantillons $^{3,3}M.F_1^{70}$ en fonction du rapport molaire Si/H₂O.

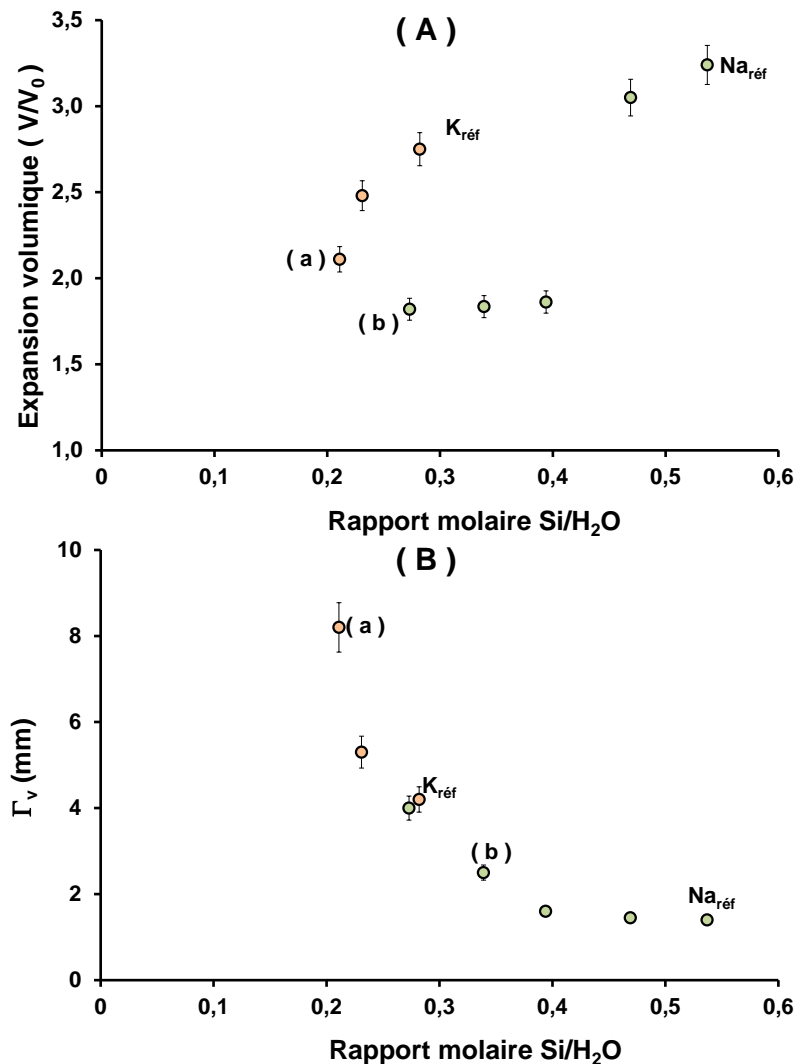


Figure III.22 : Variations des valeurs (A) de l'expansion volumique et (B) de Γ_v pour les échantillons (a) $^{3,3}K.F_1^{70}$ et (b) $^{3,3}Na.F_1^{70}$ selon le rapport molaire Si/H₂O

Les échantillons K_{réf} et Na_{réf} sont les échantillons dont la teneur en eau est imposée par le silicate alcalin utilisé. Les autres échantillons sont obtenus par ajout d'eau dans la solution de silicate initiale. Les variations de E_v sont plus importantes pour le cation sodium que pour le cation potassium. L'ajout d'une grande quantité d'eau dans le mélange entraîne une diminution

de la viscosité et par conséquent de plus faibles valeurs d'expansions volumiques. En effet, les espèces de la solution de silicate alcalin de sodium de faible teneur initiale en eau, vont subir par l'ajout d'une faible quantité d'eau des réactions de dépolymérisation les rendant plus réactives [7]. Dans ce cas, le gel va se former encore plus rapidement et les bulles de gaz n'auront plus la possibilité de coalescer. Dans le cas du potassium, les espèces étant déjà dépolymérisées (monomères de nature et taille différentes), l'apport d'eau n'entraîne pas ou faiblement des modifications sur la réactivité.

La variation observée pour la répartition poreuse semble suivre une même tendance. Concernant la viscosité, qui varie avec l'ajout d'eau, il aurait été intéressant de pouvoir la relier à ces données. Pour des raisons de basicité des solutions cela n'a pas été possible.

L'ajout d'eau modifie la réactivité et la viscosité du mélange précurseur induisant des changements de porosité pour l'échantillon final.

IV. Discussion des différents paramètres influençant la formation de la mousse

Les différents paramètres internes ou externes abordés, lors du contrôle de la porosité de cette mousse à base de géopolymère, sont regroupés dans la Figure III.23 en fonction de l'expansion volumique et de la répartition poreuse. L'ajout au sein du mélange alcalin de la fumée de silice entraîne la formation de gaz de nature dihydrogène de par la présence du silicium libre Si^0 . L'existence de cette réaction chimique suppose que le paramètre tel que la température aura un effet sur la formation de cette mousse. Par ailleurs, il faut également rappeler que lors de la préparation de cette mousse, il y a une forte exo-thermicité du fait du milieu alcalin. Ces différents aspects vont engendrer des modifications au sein du mélange et notamment sur la viscosité du mélange précurseur. Il y aura toujours compétition **entre la formation du réseau polymérique** et la **coalescence des bulles** générant les divers gradients de porosité observés.

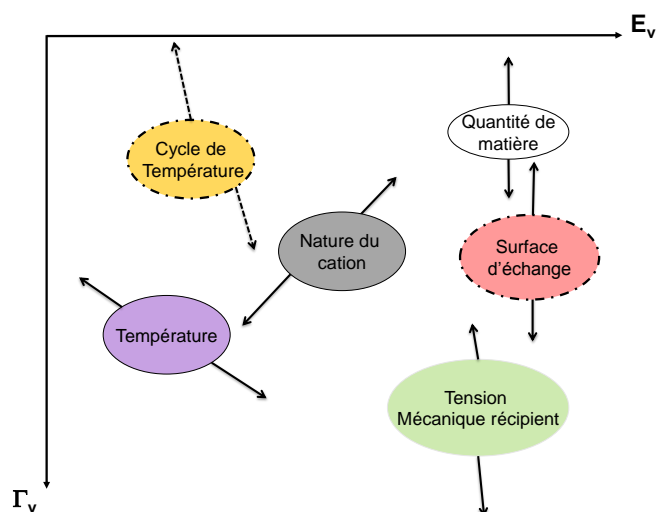


Figure III.23 : Schéma récapitulatif de l'influence des différents paramètres étudiés sur les valeurs d' E_v et Γ_v

Le premier paramètre testé a été la température de synthèse puisque celle à 70°C engendrait des hétérogénéités de porosité mais une expansion volumique remarquable. La diminution de la température de réaction a pour effet d'inverser la compétition entre les réactions de polycondensation et de production de dihydrogène, favorisant une meilleure homogénéité. La température idéale se situant entre 45°C et 55°C . L'application de cycles de températures, pour un temps donné à une température élevée puis à une température de repos plus faible, a permis le contrôle d'une porosité tout en préservant l'expansion volumique considérée.

La forte réactivité du mélange réactionnel génère des forces au niveau des différentes interfaces solide/liquide mais aussi liquide/air. Celles-ci ont été analysées par des modifications du contenant (diamètre et nature) et par la compréhension des surfaces d'échanges. Afin de mieux visualiser ces différentes actions, la Figure III.24 résume les étapes intervenant lors de la formation de la mousse. En effet, dès la formation du gaz, il y a une pression qui va s'exercer sur les parois et vers la surface libre permettant la croissance (Figure III.24 (b, c)).

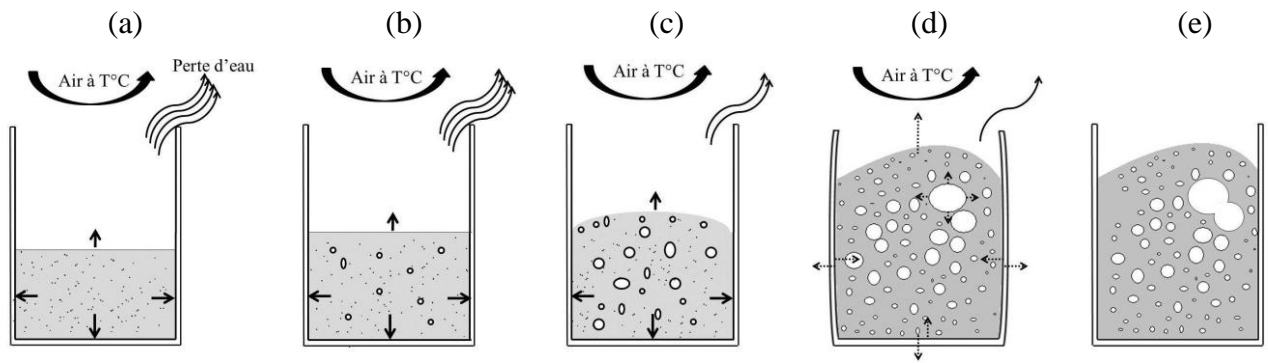


Figure III.24 : Mécanismes intervenant lors de la formation de la mousse : (a) mélange initial, (b) génération de bulles de gaz, (c) forces exercées par le milieu / système extérieur, (d) coalescence des bulles et (e) exemple de mousse obtenue

Par des modifications de nature de moule, il a été identifié que lors de l'utilisation d'un moule de faible module d'Young, la porosité devenait maîtrisable. Il faut alors comprendre qu'à 70°C les extrémités de l'échantillon se solidifient plus vite que le cœur, au sein duquel les forces continuent à s'exercer sous la pression des bulles. Les essais de démoulage-remise en température ont corroboré ces aspects.

Afin de suivre les tensions inter-faciales entre le solide et l'air, les diverses expériences sur la surface d'échange ont révélé l'importance de la quantité de matière, mais aussi des possibilités de figer très rapidement le système et favoriser soit **la coalescence des bulles de gaz (forte hétérogénéité) ou soit le réseau géopolymérique (homogénéité)**. Le paramètre lié à cet aspect est essentiellement la viscosité du milieu comme dans un état vitreux.

La viscosité est en relation directe avec la composition initiale (nature du cation, pH, quantité d'eau, charge et granulométrie des constituants) et avec la cinétique de consolidation du mélange. Enfin, les différentes expériences à la fois sur la teneur en eau et sur la nature du cation ont convergé vers la même conclusion à savoir un taux d'eau à maîtriser.

Le contrôle de cette mousse géopolymère est réalisable par (i) la maîtrise de la viscosité du milieu gouvernant les réactions de géopolymérisation, dépendante de la température en relation avec la nature du cation alcalin et par (ii) le taux de silicium libre générant la production de gaz.

V. Aspect cinétique

Les différents paramètres permettant de contrôler la porosité de la mousse géopolymère ayant été abordés, il reste cependant un point tel que l'aspect cinétique à étudier.

1. Aspect cinétique des cycles de température

La Figure III.25 représente l'évolution logarithmique dans le temps de (A) l'expansion volumique et (B) de la perte de masse, pour les échantillons $^{3,3}_1\text{K.F}_2^T$ pour des températures de (a) 70°C, (b) 55°C et (c) 25°C ainsi que pour des cycles de température $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{t-70}_{50}$ et $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{t-70}_{25}$ avec des paliers à 70°C de 1h et 2h. Les valeurs d'expansion volumique à 70°C, 50°C et 25°C sont respectivement de 2,8, 2,1 et 1,45 et peuvent s'expliquer selon les étapes suivantes :

- i. un palier en début de synthèse où l'expansion est stable et égale à E_{v0} pendant un temps t_{latence} . Cette étape dure 0,3 h à 70°C, 1,5h à 50°C et plus de 12h à 25°C. Les valeurs de t_{latence} et de E_{v0} dépendent donc de la température
- ii. un régime linéaire après l'étape E_{v0} , et ce jusqu'à l'arrêt de la consolidation de la mousse. Cette linéarité caractérise la croissance de la mousse. Sur cette plage de valeurs uniquement, pour une température donnée, il est possible d'écrire l'équation III-1 :

$$\ln(E_v) = C(T) * \ln(t) + K(T) \quad \text{Equation.III-1}$$

où $C(T)$ et $K(T)$ dépendent linéairement de la température considérée et seront propres à chaque mousse

Cette équation suggère donc une loi d'évolution de l'expansion volumique lors de la croissance dans le temps (équation III-2) :

$$E_v = \exp(K(T)) * t^{C(T)} \quad \text{Equation.III-2}$$

- iii. et enfin un palier lié à la consolidation finale du matériau où E_v est maximal

Pour les cycles, le changement de température retarde la formation entraînant un changement de pente $C(T)$, plus faible que celui de la température de référence.

La représentation logarithmique des valeurs de perte de masse révèle que la formation de la mousse débute à partir d'une même perte de masse atteinte de 2,5% environ quelle que soit la température. De même que précédemment, un changement de température lors d'un cycle perturbe la perte de masse puisque le régime est différent de celui correspondant à la température de référence. La nouvelle valeur de perte de masse est ralentie puisque la croûte en surface est formée plus tôt que prévu à cause du palier à 70°C.

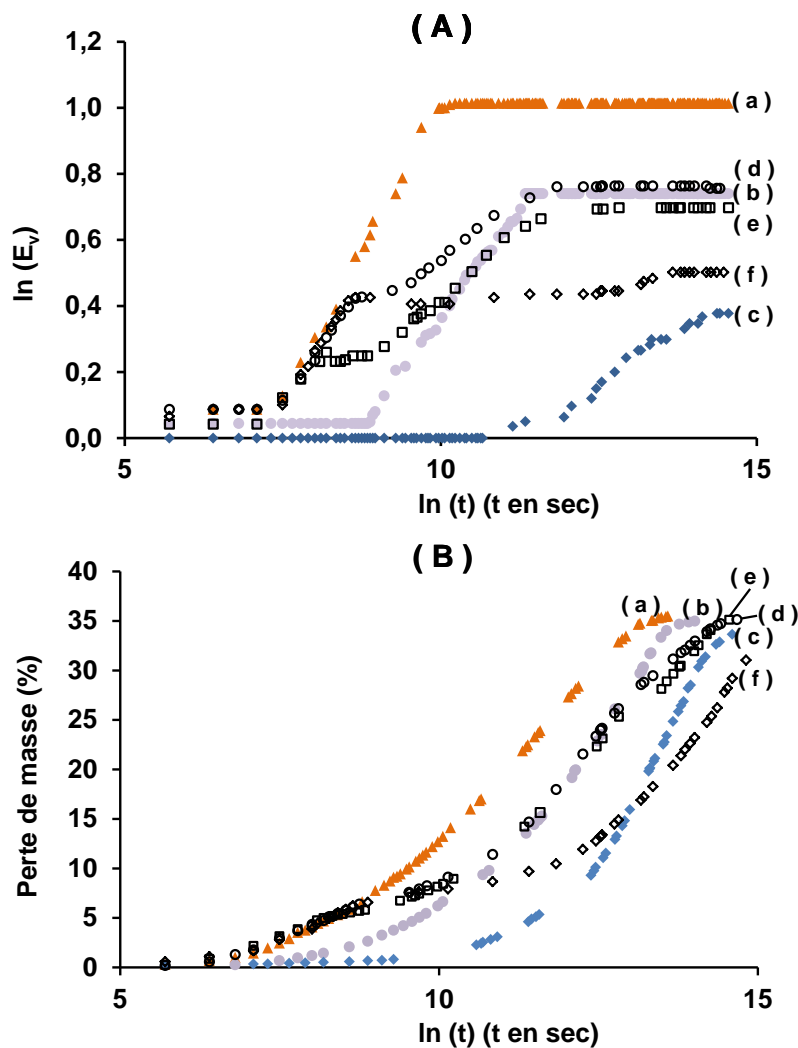


Figure III.25 : Valeurs (A) d'expansion volumique et (B) de perte de masse en fonction du temps pour les échantillons à différentes températures (a) $^{3,3}_1K.F_2^{70}$ (b) $^{3,3}_1K.F_2^{50}$ (c) $^{3,3}_1K.F_2^{25}$ et pour les cycles thermiques (d) $^{3,3}_1K.F_2^{2-70}_{50}$ (e) $^{3,3}_1K.F_2^{1-70}_{50}$ (f) $^{3,3}_1K.F_2^{2-70}_{25}$

Ces valeurs finales (E_v pour $^{3,3}_1K.F_2^T$), dépendantes de la température ont été tracées en fonction de l'inverse de la température de synthèse T pour les températures de 70, 55, 50 et 25 °C (Figure III.26). L'hypothèse qui voulait être vérifiée était que l'expansion volumique finale $E_{v\text{finale}}$ suivait une loi de type Arrhenius (équation III-3) :

$$E_v \text{ final} = K * \exp\left(-\frac{E_a}{R*T}\right) \quad \text{Equation.III-3}$$

Avec $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, E_a : énergie d'activation kJ.mol^{-1} , K : constante et T : température en Kelvin.

La droite obtenue confirme que l'expansion volumique finale suit une loi de type Arrhenius pour les échantillons $^{3,3}_1K.F_2^T$. L'énergie d'activation E_a calculée est alors égale à 11.9 kJ.mol^{-1} pour la plage de température 25°C-70°C. Cette valeur est différente de celle de Provis et al. [8] qui a obtenu pour un géopolymère à base de potassium, de composition différente, une valeur de 33

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une première explication peut être due à la composition de la mousse qui n'est pas constituée de géopolymère pur. En fait, une étude réalisée par Prud'homme et al. [6] a révélé que la mousse n'est composée que de 48,5% de géopolymère, 19% du composé $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 27,5% de silice amorphe SiO_2 , et 4% de zéolithe. Un autre paramètre est la forte réactivité de la réaction de formation de gaz en raison de la forte teneur en alcalin.

Compte tenu de ces résultats, il est alors possible de prédire l'expansion volumique finale d'une mousse via cette valeur d'énergie d'activation. Pour les cycles de température avec des paliers de 0,5, 1, 1,5, 2 h à 70°C , il est difficile de considérer une température globale de synthèse. Les valeurs d'expansions sont donc placées sur la droite des échantillons ${}^{3,3}_1\text{K}^T$ afin de trouver une température équivalente T_{equ} (Figure III.26) attendue entre les deux températures du cycle.

i. Pour les cycles 70°C - 50°C les valeurs finales obtenues sont toujours inférieures à l'expansion obtenue à 50°C sauf pour le cycle avec un palier de 2 h où la valeur est la même. Une valeur moyenne autour de 50°C peut être retenue

ii. Pour le cycle 70°C - 25°C , les valeurs se situent autour de 30°C .

Cette différence de comportement peut être expliquée par la température de réaction de la mousse qui se situe dans son équilibre thermodynamique aux alentours de 40 - 50°C comme montré précédemment. En effet, lorsque le cycle reste au-dessus de cette température, le régime imposé aux phénomènes de géopolymérisation est forcé par l'agitation thermique modifiant la viscosité. En revanche, lors d'un cycle (70 - 25°C), il y a blocage de cette barrière énergétique vers 40 - 50°C et le contrôle de la porosité subit un phénomène de trempe, il y a figeage de toutes les réactions.

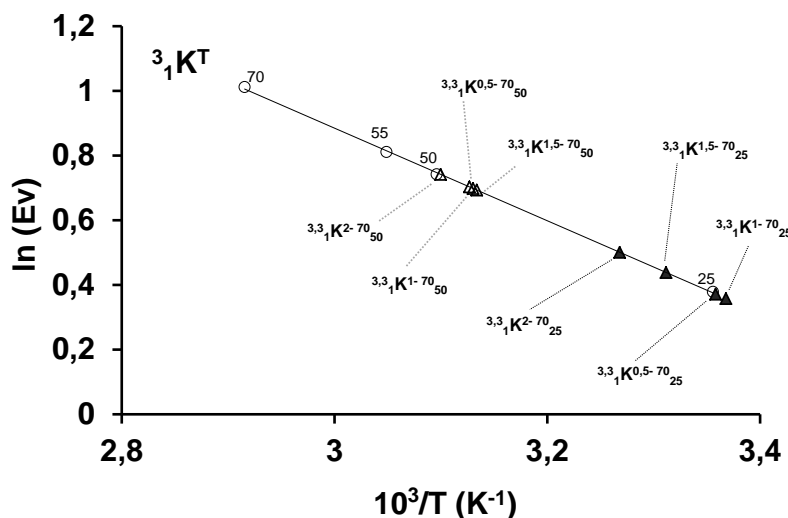


Figure III.26 : Valeurs finales de $\ln(E_v)$ pour les échantillons ${}^{3,3}_1\text{K}\cdot\text{F}_2^T$ avec différentes températures de synthèse et pour des cycles de température ${}^{3,3}_1\text{K}\cdot\text{F}_2^{t-70}_{T_2}$

*D'après ces résultats il est possible, pour une mousse potassium $^{3,3}_1K.F_2^T$, de prédire son expansion volumique finale pour une température de synthèse donnée dans la gamme 25°C-70°C. Le comportement de son expansion volumique au cours du temps obéit à une loi de type $E_v = \exp(K(T)) * t^{C(T)}$ avec $K(T)$ et $C(T)$ exprimables en fonction de la température. Par ailleurs, il est possible de dégager une gamme de porosité selon le cycle de température imposé.*

2. Influence du diamètre sur la croissance de la mousse

La Figure III.27 compare, selon le diamètre du moule (3.3 cm ou 5 cm), l'évolution dans le temps, de (A) l'expansion volumique et de (B) la perte de masse pour les échantillons $\phi_1K.F_2^T$ pour différentes température (70°C, 55°C et 25°C).

Les valeurs d'expansions volumiques finales des mousses élaborées dans un moule de diamètre 5 cm sont égales à 2,6 à 70°C, 2,0 à 50°C et 1,4 à 25°C. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues avec le diamètre 3,3 cm. Avec le moule de diamètre 5 cm, pour une même masse introduite, le premier palier E_{v0} de l'évolution de l'expansion volumique est toujours présent tout comme le régime linéaire ($\ln(E_v) = \ln(t)$) caractéristique de la croissance de la mousse. Les courbes présentent donc des allures similaires. Cependant, il peut être noté des distinctions comme :

- i.** une réaction plus rapide lorsque le diamètre du moule augmente
- ii.** une augmentation de l'écart entre les valeurs de E_v lorsque la température augmente
- iii.** et une même expansion volumique dépendant du moule en relation avec la quantité de matière

En revanche les temps d'atteinte de l'expansion volumique finale sont identiques.

Pour les pertes de masse, les courbes ont les mêmes allures encore une fois mais la différence réside dans les vitesses. La perte de masse est d'autant plus rapide avec un moule de diamètre supérieur du fait de sa plus grande surface d'échange.

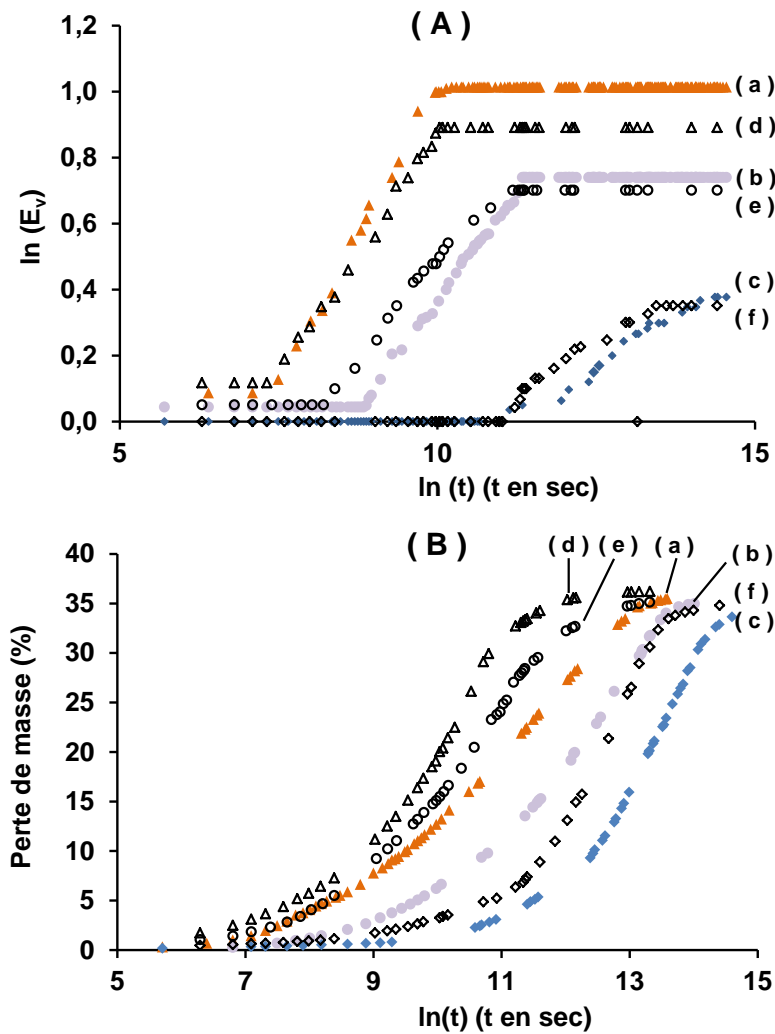


Figure III.27 : Valeurs (A) d'expansion volumique et (B) de perte de masse en fonction du temps pour les échantillons à différentes températures (a) $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{70}$ (b) $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{50}$ (c) $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{25}$ et pour les cycles thermiques (d) $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{2-70}_{50}$ (e) $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{1-70}_{50}$ (f) $^{3,3}_1\text{K.F}_2^{2-70}_{25}$

La représentation $\ln(E_v)=f(1/T)$ pour les diamètres 3,3 et 5 cm (Figure III.28), linéaire, confirme la loi de type Arrhenius. De plus, les mêmes valeurs de pentes impliquent une même valeur d'énergie d'activation en relation avec la même quantité de matière (masses identiques / diamètres différents). Le décalage entre les deux courbes peut être caractéristique des manipulations réalisées dans des conditions légèrement différentes (température extérieure et pression atmosphérique).

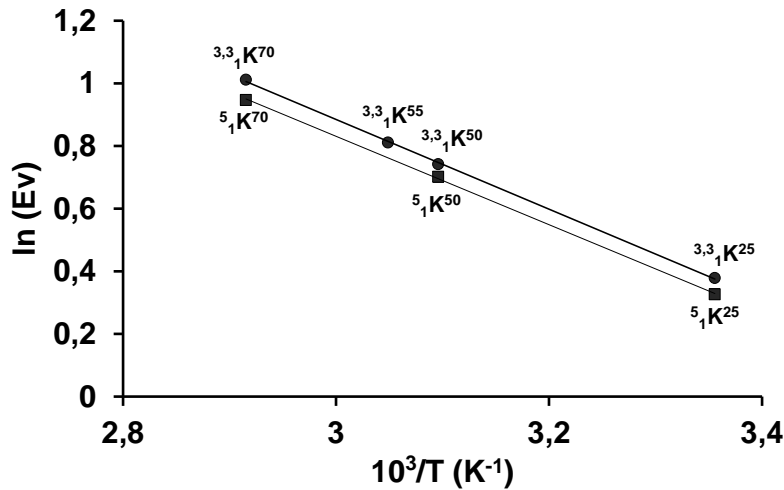


Figure III.28 : Valeurs finales de $\ln(E_v)$ pour les échantillons $\phi_1 K.F_2^T$ pour les différentes températures de synthèse et diamètres.

La formation de cette mousse géopolymère nécessite la même énergie d'activation, pour une même quantité de matière, quel que soit le diamètre utilisé pour le moule.

VI. Conclusion

Les objectifs de ce chapitre étaient d'identifier les paramètres clés à maîtriser pour favoriser la formation d'une porosité contrôlée au sein de la mousse géopolymère. Pour cela, différents aspects ont été abordés comme la température, la quantité de matière en relation avec la surface d'échange, la nature du cation alcalin et le moule utilisé.

Le contrôle de la porosité de ces mousses géopolymère est possible par :

- des cycles de température avec un temps de séjour optimal à la température choisie d'une heure dans nos conditions expérimentales
- la modification des interactions solide – solide c'est-à-dire mousse – moule
- le rapport entre les quantités de matière et la surface d'échange notamment à la température de 70°C
- la teneur en silicium libre d'une fumée de silice
- le changement de cation alcalin qui induit des modifications de viscosité du mélange initial en relation avec la quantité d'eau

*De plus, la loi de comportement de l'expansion volumique au cours du temps de type $E_v = \exp(K(T)) * t^{C(T)}$ en fonction de la température a été établie.*

Enfin, la formation de cette mousse géopolymère nécessite la même énergie d'activation, pour une même quantité de matière, quel que soit le diamètre utilisé pour le moule et la variation en tailles de pore est inversement proportionnelle à celle de la masse volumique. La prochaine étape va consister à comprendre l'influence de la porosité sur la conductivité thermique du matériau final.

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] J. Henon, A. Alzina, J. Absi, D.S. Smith, S. Rossignol, *Porosity control of cold consolidated geomaterial foam: temperature effect*, *Ceramics International* **38** (1), 2012, pp.77-84.
 - [2] J. Henon, A. Alzina, J. Absi, D.S. Smith, S. Rossignol, *Potassium geopolymer foams made with silica fume pore forming agent for thermal insulation*, *Journal of Porous Materials*, *in Press*, 2012, pp. 1-10, DOI: 10.1007/s10934-012-9572-3.
 - [3] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arrii-Clacens, J.M. Clacens and S. Rossignol, *Silica fume as porogen agent in geo-materials at low temperature*, *Journal of The European Ceramic Society* **30** (7), 2010, pp. 1641-1648.
 - [4] K. Sagoe-Crentsil, L. Weng, *Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems*, *Journal of Materials Science* **42** (9), 2007, pp. 3007-3014.
 - [5] E. Prud'homme, *Rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses*, Thèse de doctorat, Limoges, 2011.
 - [6] S. Delair, E. Prud'homme, C. Peyratout, A. Smith, P. Michaud, L. Eloy, E. Joussein, S. Rossignol, *Durability of inorganic foam in solution : the role of alkali element in the geopolymer network*, *Corrosion Science* **59**, 2012, pp. 213-221.
 - [7] M. Tognovit, *Physico-chimie de la gélification du silicate de sodium en milieu basique*, Thèse de doctorat, Limoges, 2009.
 - [8] J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer, *Geopolymerization kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry*, *Chemical Engineering Science* **62**, 2007, pp. 2309-2317.
-

**CHAPITRE IV. CONDUCTIVITE
THERMIQUE DES MOUSSES
GEOPOLYMERES**

I. INTRODUCTION.....	93
II. ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE DES ECHANTILLONS.....	93
1. Echantillons sélectionnés	93
2. Détermination du taux de porosité des mousses.....	94
A. A partir de la masse volumique apparente	94
B. A partir de l'analyse d'image 2D et extrapolation 3D par stéréologie.....	95
3. Analyse d'images des échantillons de mousse	95
A. Les sources d'erreurs de l'analyse d'image	96
B. Analyse d'images 2D perpendiculairement au flux	96
C. Morphologie des pores	104
D. Extrapolation du 2D au 3D.....	106
III. CONDUCTIVITE THERMIQUE D'ECHANTILLONS DE MOUSSES.....	107
1. Rôle de l'échantillonnage sur la valeur de la conductivité thermique	107
2. Comparaison des méthodes de mesure et validation des valeurs de conductivités thermiques.....	110
3. Bilan des mesures de conductivité thermique	110
IV. DISCUSSION ANALYTIQUE	111
1. Approche analytique simple.....	112
A. Minimisation de la conductivité du squelette solide λ_s	112
B. Maximisation de la conductivité du squelette solide λ_s	113
C. Prise en compte de la géométrie des pores	114
D. Prise en compte du caractère cellulaire des mousses	116
E. Discussion des modèles sans aspect multi-échelle	117
2. Approche analytique multi-échelle.....	117
A. Principe de l'approche.....	117
B. Résultats	119
V. CONCLUSION	121

I. Introduction

L'objectif est de corrélérer les valeurs de conductivité thermique des matériaux poreux à leur microstructure. Dans un premier temps, un échantillonnage est réalisé sur plusieurs types de mousses présentant des porosités différentes. La microstructure de chaque échantillon observée par microscopie optique et électronique à balayage, est étudiée par analyse d'images grâce aux relations stéréologiques. Ces échantillons sont également caractérisés par deux méthodes de mesure de conductivité thermique. Même si l'échantillonnage n'est pas toujours représentatif de la totalité de la mousse de par son hétérogénéité, une section identique d'échantillonnage sera toujours privilégiée. Dans un second temps, une discussion sur la base d'un ou plusieurs modèles analytiques est proposée pour l'approximation de la conductivité du squelette solide en se basant sur les données issues de la microscopie.

II. Analyse de la microstructure des échantillons

1. Echantillons sélectionnés

Un choix a été fait sur des échantillons caractéristiques des différents paramètres évoqués au précédent chapitre, à savoir des échantillons ayant subis une seule température avec des masses différentes (${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{70}$, ${}^5_1\text{K.F}_2^{70}$, ${}^5_1\text{K.F}_2^{50}$, ${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{50}$) et d'autres ayant subis des cycles de températures (${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{1-70}_{25}$, et ${}^5_1\text{K.F}_2^{1-70}_{25}$). Ces différents échantillons permettront de mettre en évidence l'impact du procédé sur la microstructure. Les nomenclatures sont reportées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Nomenclature des échantillons.

Echantillons	Paramètre			Nomenclature
	Température	Quantité de matière	Cycle thermique	
${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{70}$				A
${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{50}$				B
${}^5_1\text{K.F}_2^{50}$				C
${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{1-70}_{\text{Ta}=15}$				D
${}^5_1\text{K.F}_2^{1-70}_{\text{Ta}=15}$				E

Ces échantillons sont jugés homogènes entre 25 % et 75 % en hauteur. Des parallélépipèdes à base carrée ont été sélectionnés pour les observations de la microstructure de ces mousses puis par la suite pour la mesure de leur conductivité thermique. Cette forme d'échantillonnage est

imposée par la méthode de mesure du fluxmètre mais permet également d'éliminer les zones où les effets de bords peuvent perturber la porosité.

L'étude de la morphologie du réseau poreux est basée sur la microscopie et l'analyse d'images à partir des faces carrées supérieures et inférieures de chaque tranche de mousse, perpendiculairement au flux thermique de mesure. Pour un même type d'échantillon $\phi_m K.F_1^{T_1} T_2$, une série de celui-ci correspond à la réalisation au même instant et dans les mêmes conditions de quatre cylindres de mousse où est prélevée dans chacun d'eux une tranche (dans la gamme de hauteur 45 % - 65 %) où la matière est jugée la plus homogène. Cette solution a été préférée à la solution de plusieurs prélèvements, sur un même échantillon et dans la même zone. En conséquence, huit surfaces sont analysées à toutes les échelles. Des coupes dans le sens du flux thermique ont également été faites pour vérifier la géométrie des pores et notamment leur caractère sphérique. La Figure IV.1 est un schéma explicatif de ce protocole avec les plans de coupes d'observation des échantillons. Les séries d'échantillons analysées sont celles surlignées en couleur grise dans le tableau de l'annexe 14.

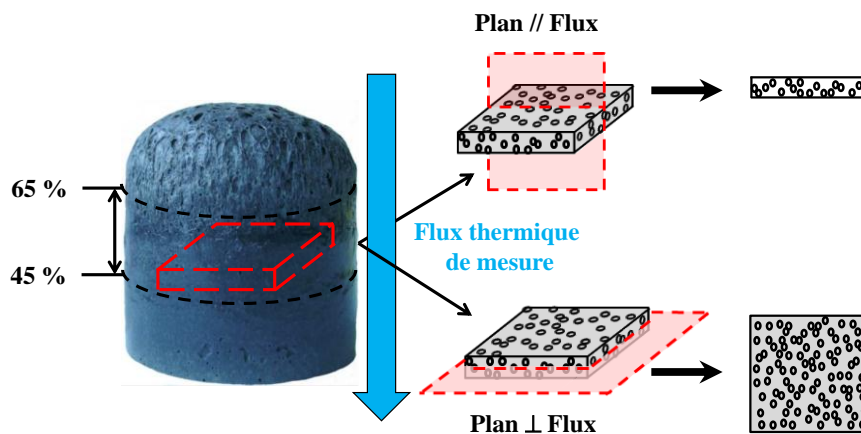


Figure IV.1 : Schéma explicatif de l'échantillonnage et plans de coupes d'observation parallèlement ou perpendiculairement au flux thermique imposé pour la mesure de conductivité thermique

2. Détermination du taux de porosité des mousses

A. A partir de la masse volumique apparente

Le taux de porosité des mousses n'étant pas mesurable directement (échantillons sensibles à l'eau) et un échantillon dense n'étant pas réalisable avec la même composition chimique, le taux de porosité total x_p est calculé à partir de la masse volumique apparente ρ et de la masse volumique de la matrice non poreuse ρ_0 (équation II-3). La masse volumique ρ_0 est déterminée

après broyage de la mousse à différentes granulométries et par mesure au pycnomètre à hélium de la masse volumique de la poudre. La valeur obtenue pour ρ_0 est de $2,35 \text{ g.cm}^{-3}$.

B. A partir de l'analyse d'image 2D et extrapolation 3D par stéréologie

A partir d'une image 2D d'une coupe de l'échantillon, il est possible d'effectuer une analyse quantitative de celle-ci grâce aux relations de stéréologie de Russ [1] ou Costler et Chermant [2]. Lors d'une telle analyse, plusieurs mesures sont nécessaires quant à la taille, la forme, l'aire et la connexité. La forme des pores est vérifiée par le calcul de la circularité C_{ir} à partir du périmètre P de son contour et de son aire A_p (équation IV-1). Pour une sphère, l'inverse de C_{ir} varie de 0 jusqu'à 1.

$$C_{ir} = \frac{P^2}{4\pi A_p} \quad \text{Equation.IV-1}$$

Le diamètre retenu pour un pore i en 2D est le diamètre qui correspond au diamètre équivalent D_a du disque de même surface (équation II-2). Si les pores sont de formes circulaires ou proches en 2D, ce diamètre est représentatif du diamètre 2D moyen réel. Enfin le diamètre moyen pondéré 2D, Γ_v (équation II-1), donne une valeur moyenne de taille de pore à considérer pour la coupe. Pour des matériaux poreux il est possible de déterminer un taux surfacique de porosité (équation IV-2) pour chaque image i , $A_A(i)$ correspondant au rapport entre les pixels relatifs aux pores $N_p(i)$ sur le nombre de pixels de la coupe considérée $N_t(i)$.

$$A_A(i) = \frac{N_p(i)}{N_t(i)} \quad \text{Equation.IV-2}$$

A partir des hypothèses que l'échantillonnage est isotrope, uniforme et aléatoire (IUR : Isotropic, Uniform and Random) [1], le taux de porosité en volume V_v se calcule avec un écart type σ_v (équation IV-3 et IV-4) dépendant de σ_A (écart type calculé à partir des taux surfaciques) et n le nombre de surfaces utilisées pour calculer ce taux volumique.

$$V_v = \langle A_A(i) \rangle \pm 2\sigma_v \quad \text{Equation.IV-3}$$

$$\sigma_v = \frac{\sigma_A}{\sqrt{n}} \quad \text{Equation.IV-4}$$

3. Analyse d'images des échantillons de mousse

Les distributions granulométriques des pores sont accessibles par l'extrapolation 3D des distributions 2D issues des relations mathématiques détaillées dans les travaux de Sahagian et Proussevitch [3]. Cette extrapolation nécessite soit l'analyse d'une série de coupes soit des

hypothèses fortes quant à la forme des pores. La seconde voie a été choisie avec l'hypothèse de pores sphériques.

A. Les sources d'erreurs de l'analyse d'image

La préparation de l'échantillon

Le choix de la surface d'observation est important. En effet, un grossissement trop fort impliquera plus d'images à considérer et à traiter. Ensuite l'analyse d'images nécessite des surfaces planes de l'échantillon. Dans le cas des mousses, les parois des pores sont fragiles et peuvent casser lors du polissage et il est difficile d'obtenir des surfaces parfaitement planes. Par conséquent, la préparation de l'échantillon à observer est une source d'erreur importante.

Les conditions d'acquisition des images

La résolution de l'appareil et la netteté de l'image sont également à prendre en considération en fonction de la taille des pores à observer. La netteté influera sur la délimitation des contours des pores et donc sur la valeur des aires mesurées. Enfin la luminosité doit être homogène sur tout l'échantillon pour permettre un traitement et un seuillage d'images efficace.

Les causes relatives au traitement d'image

Le point clé pour ce type de matériau est de séparer les pores de la partie solide. L'image est convertie en niveaux de gris puis un seuillage est appliqué afin d'effectuer cette séparation. Le contraste entre les deux éléments est essentiel pour cette étape. Ce contraste peut être perturbé pour les pores peu profonds dont la couleur tend vers celle du squelette. Pour éviter ce phénomène, des pores ont été remplis manuellement avec des pixels noirs. Une fois l'image seuillée et binarisée, un filtre de taille et de forme est appliqué pour éliminer les bruits sur l'image.

B. Analyse d'images 2D perpendiculairement au flux

a) Analyse macroscopique de l'échantillon

La Figure IV.2 montre un exemple de faces observées des différents échantillons. La taille moyenne des pores décroît des échantillons A à E.

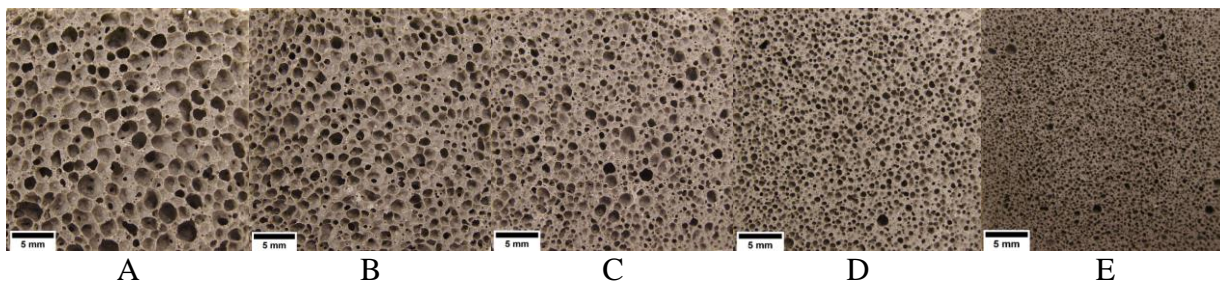


Figure IV.2 : Photographies d'une face complète perpendiculaire au flux pour les différents échantillons.

Taille minimale de détection des pores, valeur optimale du seuillage et taux de porosité surfacique

Après seuillage, les images binarisées (Figure IV.3) sont bruitées par des pixels qui ne sont pas forcément représentatifs d'une porosité. Afin d'optimiser ce traitement, les opérations de fermeture/ouverture, dilatation/érosion ou encore d'élimination du bruit par taille de pixel ou forme d'objets sont appliquées. De plus il faut tenir compte de la résolution de l'image pour éliminer les éléments qui sont éventuellement détectés sous cette valeur. La résolution de l'image est de 6 millions de pixels, avec une taille de pixel de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ pour une photographie de la surface complète de l'échantillon ($30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$). Toutefois, une valeur de $50 \mu\text{m}$ de diamètre a été choisie comme résolution minimale de détection des pores. Ceci afin d'avoir un nombre suffisant de pixels pour définir les plus petits pores de formes circulaires. Les valeurs des taux surfaciques moyens, pour un seuillage jugé optimal à ± 5 niveaux de gris (Tableau IV.2), restent relativement proches. Ils évoluent de manière décroissante des échantillons A à E. L'écart type est correct compte tenu de la structure complexe du matériau et de la difficulté à les polir proprement.

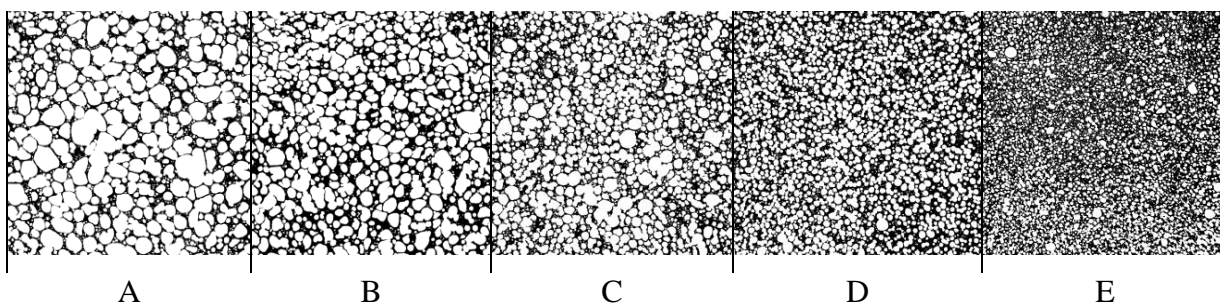


Figure IV.3: Images traitées et converties en images binaires pour les mousses A à E

Tableau IV.2 : Taux surfaciques moyens de porosité mesurés pour les pores de diamètre supérieur à 50 µm en fonction de la valeur de seuil $X \pm 5$

Echantillons	Taux surfacique pour une valeur de seuil X		
	X-5	X	X+5
A	75,7 ± 1,9 %	76,4 ± 1,6 %	77,7 ± 1,8 %
B	66,3 ± 1,1 %	67,1 ± 1,6 %	67,9 ± 1,5 %
C	65,2 ± 2,1 %	65,8 ± 0,8 %	66,6 ± 0,6 %
D	56,7 ± 1,4 %	57,2 ± 1,5 %	57,9 ± 1,4 %
E	53,2 ± 2,2 %	54,4 ± 2,1 %	55,2 ± 1,8 %

Circularité des pores et granulométrie 2D

La mesure des diamètres des pores se fait sur les images avec segmentation des pores par l’outil de ligne de "partage des eaux" à partir des extremums [2], considérant l’image comme une surface topographique dont le relief est associé aux niveaux de gris. Le module d’analyse des particules du logiciel d’analyse d’images ImageJ¹ élimine automatiquement les pores n’appartenant pas entièrement à l’image et ne sont pas pris en compte. La Figure IV.4 récapitule la répartition en nombre des pores et le taux surfacique correspondant à chacune des classes de diamètre pour les différents types d’échantillons. Les différences observées au niveau de la répartition de la taille des pores, pour les différents échantillons sont essentiellement dues aux conditions expérimentales de synthèse.

En effet, les données (Figure IV.4 a) soulignent une répartition de taille hétérogène et étendue pour les échantillons A, B et C alors que pour les échantillons E et D, la répartition est plus réduite. Cette première observation reflète l’influence des cycles thermiques qui réduit la compétition entre les réactions de polycondensation et de production d’hydrogène.

Toutefois la répartition des différents diamètres de pores n’étant pas uniforme et pouvant présenter un grand nombre de pores de petite taille (>50 % pour A et C), il est apparu opportun de tracer la répartition surfacique (Figure IV.4 b) pour les divers échantillons. Ce type de représentation met de nouveau en exergue l’influence du cycle de température, puisque les échantillons D et E ont des répartitions surfaciques centrées autour de 0,45 mm avec une porosité à grande échelle (>1mm) quasiment inexistante.

¹ Wayne Rasband, Research Services Branch, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA

De plus, la différence de répartition observée entre les échantillons A et B, respectivement centrée à 1,4 et 1 mm traduit l'effet de la température de synthèse. En effet, le fait de diminuer la température de 70°C (A) à 50°C (B) entraîne une répartition plus homogène. Les réactions de polycondensation sont alors favorisées par rapport à la cinétique de production de gaz et il y a moins d'interactions entre les bulles.

La comparaison des valeurs entre les échantillons B / C et D / E révèle que la taille moyenne des diamètres de pores diminue. Ceci est à corrélérer à la quantité de matière qui diminue lors du passage de B à C et du passage de D à E. Dans ce cas, la faible quantité de matière rentre en interaction avec l'atmosphère. Très rapidement, les réactions de polycondensation sont prédominantes et permettent le contrôle de la génération des bulles de gaz.

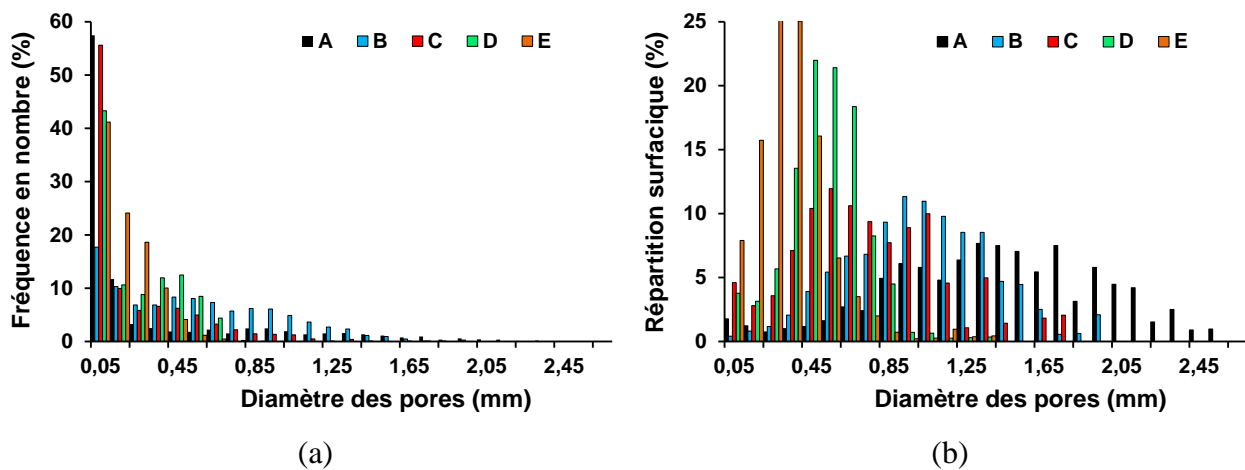


Figure IV.4 : (a) Pourcentage en nombre de pores en fonction du diamètre et (b) répartition surfacique pour les échantillons de mousses A à E (diamètre minimal de 50 μm , tronqué au diamètre maximal de 2 mm).

La corrélation de ces données avec les valeurs de Γ_v discutées au chapitre 3 sont regroupées au Tableau IV.3 pour les échantillons de mousses A à E. Le diamètre maximal varie de 2,9 à 1 mm selon l'échantillon et n'est pas représentatif des tailles de pores globales puisque les valeurs de Γ_v sont relativement éloignées de ces valeurs. Cela est dû à l'observation 2D d'une part, mais également à des pores isolés plus gros pouvant être considérés comme des défauts dans les échantillons D et E. Pour ces deux derniers, il conviendrait de ne pas tenir compte de ces défauts non représentatifs et de considérer le diamètre maximal d'ordre 2 (Figure IV.5).

Tableau IV.3 : Valeurs des diamètres maximum D_{max} , Γ_v , et $1/C_{ir}$ 2D des échantillons de mousse A à E

Nomenclature	A	B	C	D	E
D_{max} (mm)	2,87	2,04	1,75	1,41	1,03
Γ_v (mm)	1,69	1,20	0,98	0,53	0,31
$1/C_{ir}$ 2D	0,88	0,90	0,90	0,93	0,95

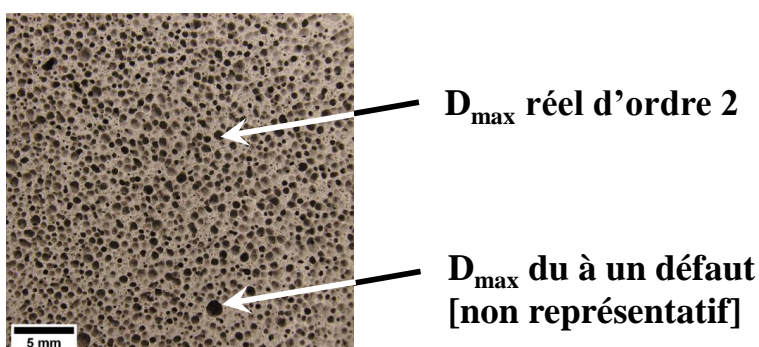


Figure IV.5: Schéma explicatif des défauts engendrant une valeur de D_{max} non représentative et nécessitant la considération d'un diamètre maximal d'ordre 2

Le caractère circulaire (C_{ir}) augmente de l'échantillon A à l'échantillon E avec la diminution de la taille des pores. C'est le procédé lui-même qui en est à l'origine puisque l'obtention de pores de tailles plus élevées signifie des interactions entre les bulles de gaz et le mélange réactif. Ces valeurs sont sous évaluées dans le cas de pores connectés du fait de la déformation au niveau de leur jonction.

Afin de comprendre ces réseaux de pores, à titre d'exemple, la distribution en nombre des tailles de pores (2D) de l'échantillon A a été assimilée à une loi de distribution de type Korčák [4 - 5] (équation IV-5), tronquée au diamètre maximal.

$$N(A_p > A) = F * A^{-b} \tag{Equation.IV-5}$$

Où N est le nombre de porosité dont la surface A_p est supérieure à une surface A considérée, F une constante et b un coefficient propre à la distribution.

La Figure IV.6 présente la distribution granulométrique en nombre de l'échantillon A et la loi de Korčák associée. En abscisse, les aires A sont ramenées au diamètre du disque de même surface et les coefficients F et b sont obtenus par le tracé de $\ln(N)$ en fonction de $\ln(A)$. L'adéquation de

la loi avec les valeurs mesurées révèle que la production de gaz pourrait être assimilée à des phénomènes de diffusion gazeux au sein d'un fluide visqueux [45]. Ceci est en parfaite relation avec le procédé de synthèse. L'échantillon C possède également une distribution en nombre assimilable à une loi de Korčák. En revanche ces extrapolations n'ont pas pu être réalisées sur les autres échantillons compte tenu des changements de quantité de matière (B) et de température (E, D). Ceux-ci présentent une distribution granulométrique de type gaussien.

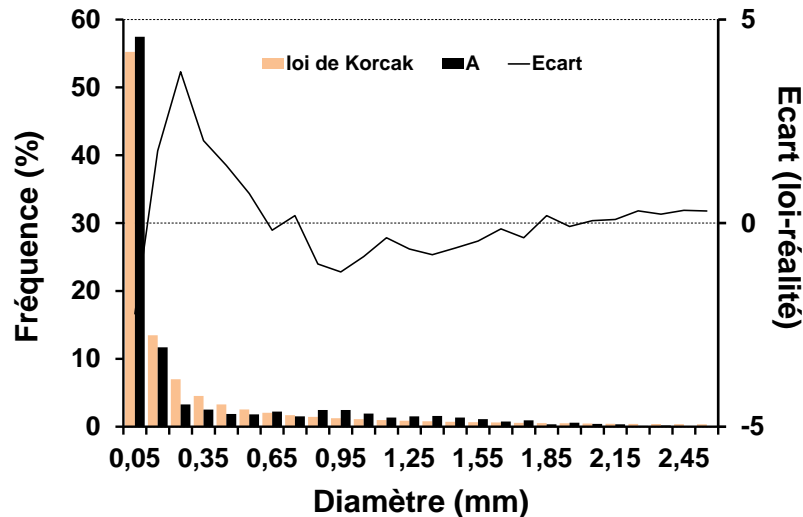


Figure IV.6 : Distribution granulométrique des pores de l'échantillon A et loi de Korčák pour les variables F= 1 et b= 0,65 en fonction du diamètre considéré

b) Analyse microscopique multi-échelle de la porosité

Afin d'observer le caractère multi-échelle de la porosité, des images de microscopie électronique à balayage sont représentées pour les échantillons A à E à la Figure IV.7. Les photographies à plus fort grossissement sont observées sur une fracture.

Quel que soit l'échantillon il existe trois échelles distinctes de pores :

- i. Le premier réseau de pore délimité par un diamètre limite D_{limite} varie selon les échantillons. Cette valeur de D_{limite} est d'environ de 300-500 μm pour les échantillons A, B et C mais diminue à 100-200 μm pour les échantillons D et E. Ce premier réseau de pore est plus ou moins connecté selon l'échantillon.
- ii. Le deuxième réseau se trouve au sein du pseudo squelette du premier réseau et il est constitué de pores de tailles inférieures peu présentes pour certains échantillons (B ou C). Il peut être connecté au premier réseau comme c'est le cas de l'échantillon A, ou isolé de celui-ci (B, C, D, E).
- iii. Enfin il peut y avoir des pores de diamètre inférieur au micron et des pores inférieurs à 100 nm. Le squelette à cette échelle est toutefois assez dense.

La dernière échelle de pore n'a pas été explorée dans le sens où elle est difficile à quantifier par analyse d'images avec ce type d'échantillon. En revanche la porosité du premier réseau est isolable par l'analyse d'images optiques car le D_{limite} est supérieur à la résolution de 50 μm . Le second réseau est lui accessible par analyse d'images MEB du pseudo squelette solide du réseau 1.

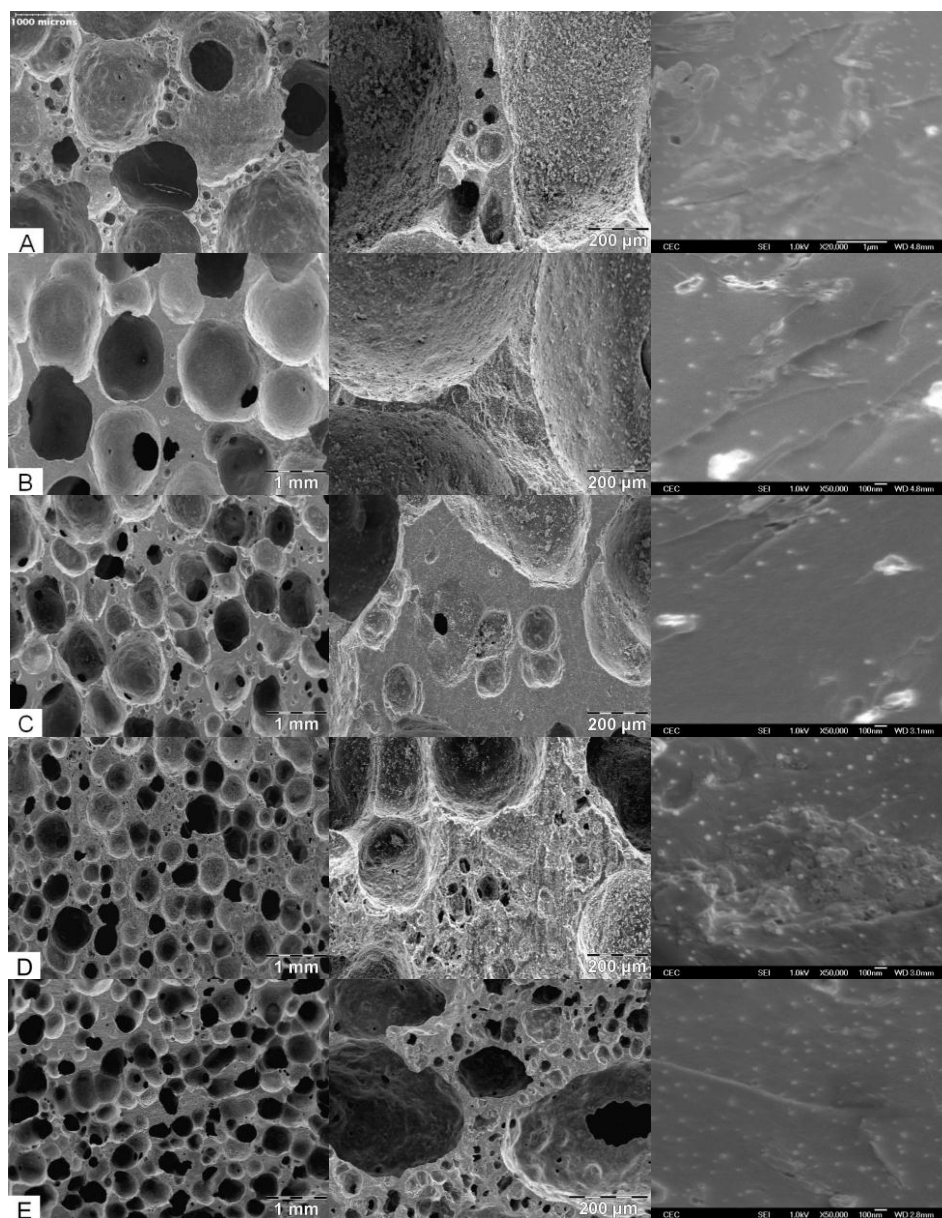


Figure IV.7 : Photographies MEB des différents échantillons A à E

Le Tableau IV.4 présente les valeurs de D_{limite} choisies pour chaque échantillon et les taux de porosités surfaciques correspondant

- d'une part au premier réseau de pores de diamètre $D > D_{limite}$ au sein des images de microscopie optique,

- et d'autre part, au réseau secondaire de pores de diamètre $D < D_{limite}$, observé par MEB au sein du pseudo squelette du premier réseau.

Dans le cas des analyses du second réseau, le taux surfacique obtenu est exprimé en pourcentage par rapport au squelette solide du premier réseau (%/ squelette réseau 1) et est recalculé en pourcentage rapporté à la totalité de l'échantillon (%/ total). La démarche fait appel au passage d'une échelle à l'autre de la Figure IV.20 et à la dernière équation IV-9 pour $i > 1$.

Les taux de porosité surfacique correspondant au premier réseau de pore sont compris entre 42 et 73% pour les différents échantillons. La proportion de porosité secondaire au sein du squelette de ce réseau est comprise entre 20 et 40 % représentant 7 à 23 % de la porosité totale pour le deuxième réseau de pores. Ces données 2D seront extrapolées au 3D dans la partie du Chapitre IV.II.3.D. La Figure IV.8 montre un exemple d'images binarisées avant (Figure IV.8 a) et après élimination (Figure IV.8 b) du réseau secondaire de pores en fonction du D_{limite} choisi.

Tableau IV.4 : Valeurs des diamètres limites D_{limite} séparant les deux échelles de pores et valeurs des taux surfaciques correspondant à chaque réseau de pore ($D > D_{limite}$ et $D < D_{limite}$)

Echantillon		A	B	C	D	E
D_{limite} (μm)		400 ± 100	300 ± 100	300 ± 100	200 ± 100	150 ± 50
Valeurs du taux surfacique ($D > D_{limite}$)	(% total)	$72,7 \pm 2,2$	$65,3 \pm 1,9$	$61,1 \pm 2,5$	$54,4 \pm 1,8$	$42,5 \pm 1,7$
Valeurs du taux surfacique ($D < D_{limite}$)	(% /squelette réseau 1)	31 ± 5	22 ± 5	26 ± 3	29 ± 2	40 ± 2
	(% /total)	$8,5 \pm 1,4$	$7,5 \pm 1,7$	$10,1 \pm 1,2$	$13,2 \pm 0,9$	$22,8 \pm 1,1$

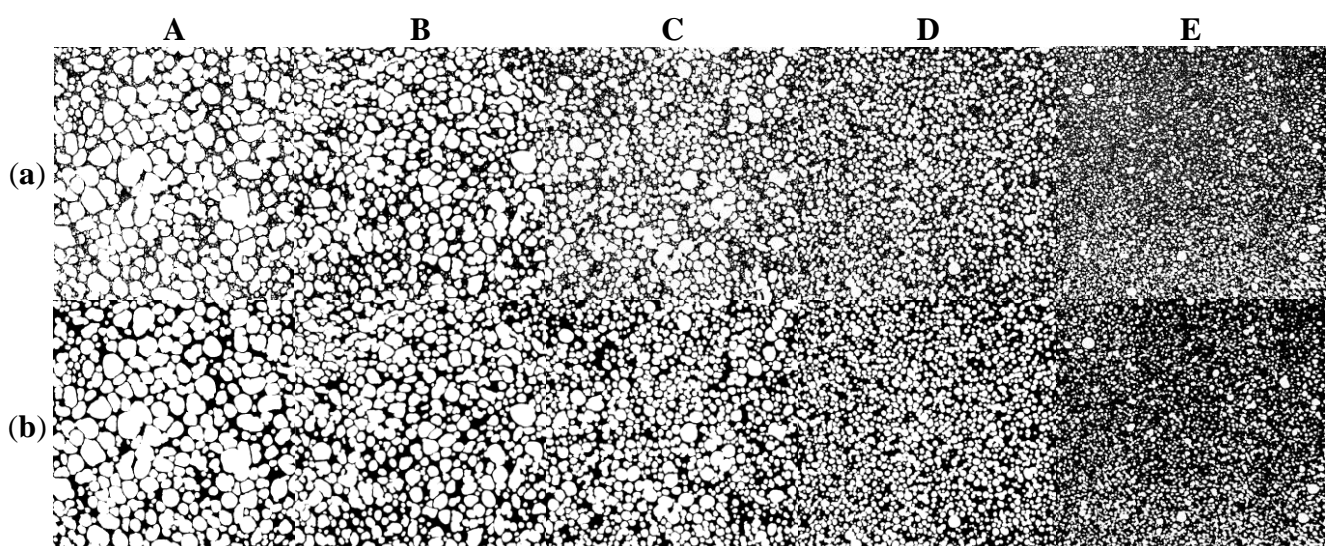


Figure IV.8 : Exemple de traitement de photographies (a) sans et (b) avec élimination des pores de diamètre inférieur à D_{limite} pour les différents échantillons A à E (de gauche à droite) pour l'obtention du premier réseau de pores

C. Morphologie des pores

a) Observation parallèlement au flux sur fracture nette de l'échantillon

Afin de vérifier la sphéricité des pores, des observations par microscopie électronique à balayage (Figure IV.9) ont été réalisées sur des fractures parallèles au flux pour les différents échantillons. Parallèlement au flux, la forme des pores est sphérique. Les échantillons D et E présentent des porosités secondaires plus visibles que sur les échantillons polis. Cela montre que la porosité secondaire n'a pas été comptabilisée entièrement dans le traitement d'images précédent perpendiculairement au flux (Figure IV.2). La sphéricité des pores dans les deux sens de coupes est importante et l'hypothèse de pores sphériques en 3D sera admise.

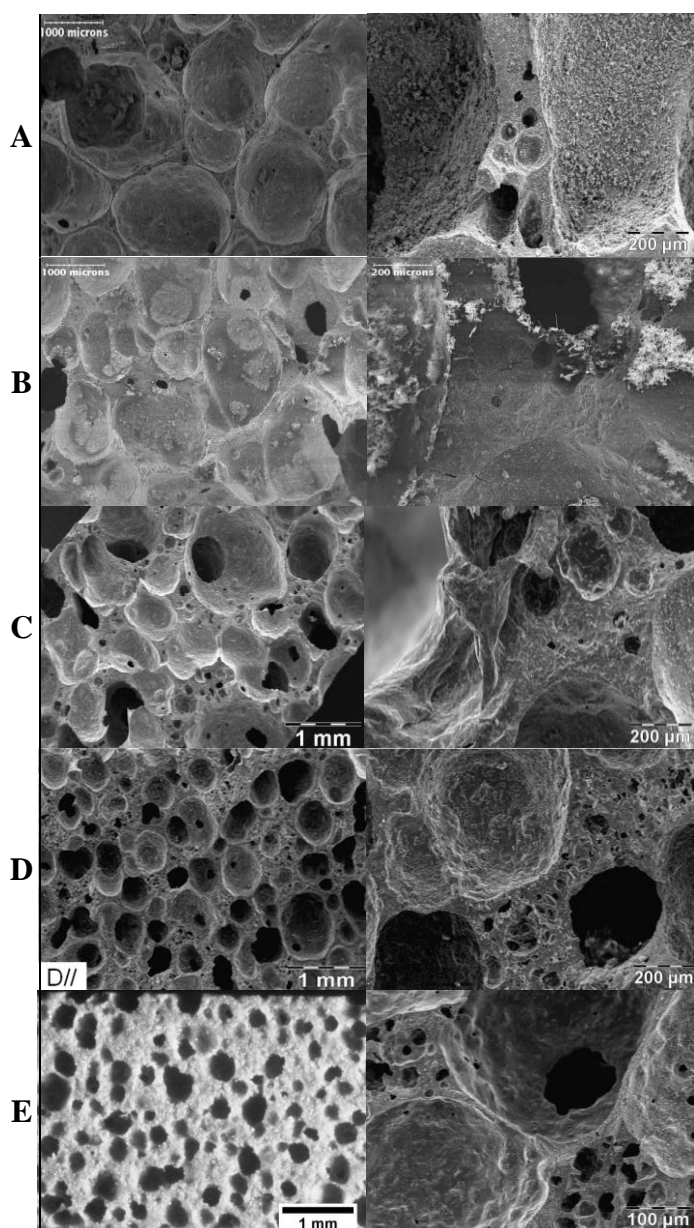


Figure IV.9 : Photographies MEB des différents échantillons fracturés parallèlement au sens du flux (échelle différente pour E dû à un problème d'appareillage)

b) Influence de la température lors d'un cycle

Certains échantillons (D et E) ont été obtenus dans des conditions de température différente des précédents à savoir 25°C. Les échantillons présentés dans ce paragraphe sont respectivement D' (${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{1-70}_{25}$) et E' (${}^5_1\text{K.F}_2^{1-70}_{25}$).

La Figure IV.10 présente les observations de microscopie optique et de microscopie électronique à balayage perpendiculaires au flux. Il est à noter que la circularité des pores des échantillons D et E est plus prononcée que celle des échantillons D'et E'. La différence de température entre 15°C et 25°C induit une taille de pores plus élevée pour le réseau 1 du fait de la réactivité de la réaction. En revanche, à l'inverse le réseau 2 est plus abondant pour la température la plus basse.

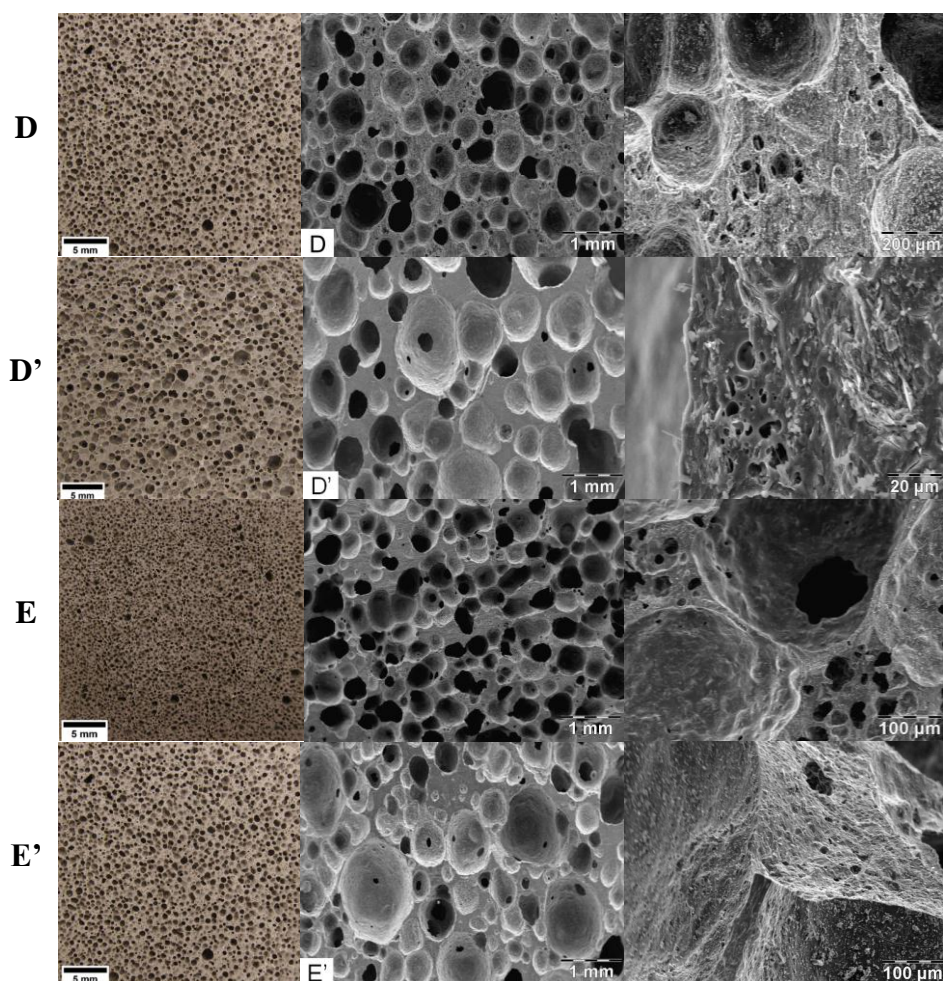


Figure IV.10 : Photographies MEB des échantillons D et D', E et E' sur coupe plane perpendiculairement au flux ou sur fracture pour les porosités fines

Les observations MEB réalisées dans le sens parallèle au flux (Figure IV.11) montrent que les pores ne sont pas sphériques pour D' et E', mais de forme elliptique orientée. Par conséquent leur taux de porosité en volume ne peut pas être calculé avec l'hypothèse de pores sphériques comme pour les autres échantillons. Il faut nécessairement une série de coupes pour réaliser une

approche par analyse d'images. En prenant l'hypothèse d'une section circulaire dans le plan perpendiculaire au flux, le facteur de forme selon Schulz [6 - 7] est compris respectivement entre [0,35 et 0,39] et [0,39 et 0,42] pour les pores des échantillons D' et E'. Cette valeur sera considérée proche de 0,40.

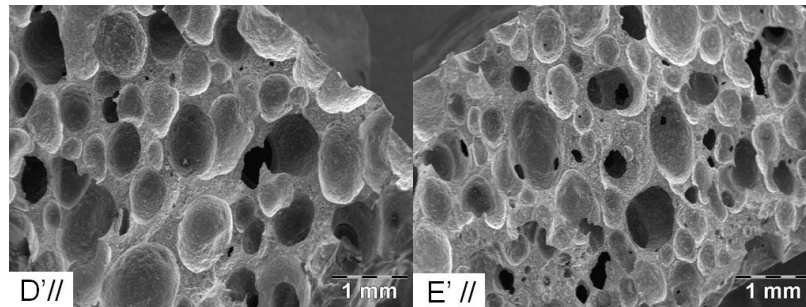


Figure IV.11: Photographies MEB des coupes dans le sens du flux des échantillons D' et E'

D. Extrapolation du 2D au 3D

Les taux de porosité en volume (Figure IV.12) ont été calculés par les formules de Russ. Les calculs sont faits par (i) l'analyse des surfaces complètes supérieures et inférieures avec prise en compte des pores de diamètre supérieur à 50 μm et (ii) à partir de l'étude des populations de pores. Cette dernière approche distingue les deux populations 1 et 2 séparées par le diamètre limite D_{limite} . Les taux de porosité du Tableau IV.2 ne prennent pas en compte les porosités de diamètre inférieur à 50 μm qui peuvent représenter une part importante de la porosité (échantillons D et E). Toutefois la distinction entre le premier et le second réseau de pores intervient à des tailles de pores bien supérieures. Il est donc possible, à partir des analyses des populations, de déduire la proportion de porosité initiée par le premier réseau. Les hypothèses de sphéricité n'étant plus valables (pores elliptiques) pour le cas des mousses D' et E', le calcul d'extrapolation n'a pas été effectué.

Les sommes des taux de porosités volumiques des deux réseaux de pores obtenus par analyse d'images sont très proches des taux de porosités calculés à partir des mesures de masses volumiques apparentes. Enfin il est difficile de quantifier la proportion entre la porosité secondaire et la porosité à l'échelle inférieure (pores nanométriques).

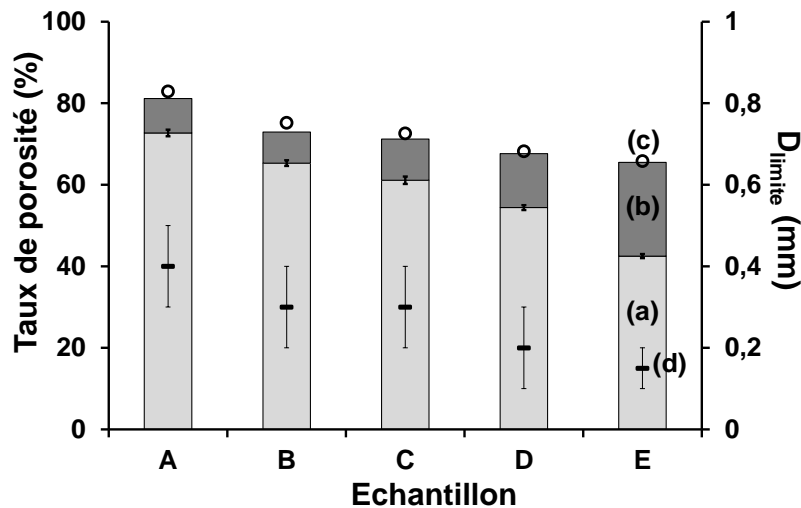


Figure IV.12 : Valeurs des taux de porosités volumiques déterminés par (a, b) analyse d’images correspondant respectivement aux réseaux 1 et 2, (c) le calcul à partir de la masse volumique apparente et (d) la taille D_{limite} séparant les deux réseaux

Le procédé impose des porosités grossières pour obtenir des taux de porosités élevés et inversement. C’est pourquoi les D_{max} et Γ_v évoluent proportionnellement aux taux de porosité.

L’étude de cette porosité par microscopie électronique à balayage révèle un caractère multi-échelle avec des pores sphériques majoritairement millimétriques, puis des pores micrométriques et en très faible quantité des pores nanométriques. L’analyse d’images de coupes permet de confronter les taux de porosité surfaciques mesurés des échantillons et extrapolés au 3D grâce aux hypothèses de RUSS, avec ceux calculés à partir de leurs masses volumiques. De plus, la distribution porale 2D déduite est extrapolable selon les mêmes hypothèses.

A l’aide de cette analyse, il est alors possible d’isoler les différentes familles de pores pour chaque échantillon et de pouvoir faire une corrélation avec des mesures de conductivité thermique.

III. Conductivité thermique d’échantillons de mousses

1. Rôle de l’échantillonnage sur la valeur de la conductivité thermique

Lors d’une mesure de conductivité par un fluxmètre, plusieurs paramètres sont sources d’erreur et doivent être pris en compte comme la nature et la reproductibilité de l’échantillon, la qualité de la préparation de la géométrie (planéité des surfaces de contact) et l’erreur due à l’appareil de mesure. Afin d’étudier l’impact de la reproductibilité des mousses réalisées sur la

valeur de la conductivité thermique, deux approches ont été adoptées. La première consiste à préparer une série de trois échantillons de même nomenclature en même temps car il faut au minimum 3 mousses identiques pour faire une mesure de conductivité thermique par fluxmètre. La deuxième soulève le problème de l'élaboration d'autres séries d'échantillons à des instants différents.

Les valeurs de conductivité thermique de trois séries de mousses A sont obtenues à partir de la variation de l'épaisseur en fonction de la résistance thermique (Figure IV.13 a). Les trois séries de mesure réalisées pour un même type d'échantillon montrent que des valeurs de conductivités dispersées de 0,124 à 0,137 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ peuvent être obtenues. Ceci peut être dû (i) à des tailles de pores de l'ordre de l'épaisseur de l'échantillon ne permettant pas d'obtenir des tranches d'épaisseurs semblables pour les faibles épaisseurs et (ii) aux résistances de contact différentes d'une série à l'autre. Ces variations peuvent traduire une mauvaise planéité de l'échantillon et/ou des différences de forme du squelette solide à l'origine d'un nombre différent des surfaces de contact entre l'échantillon et l'appareil. Pour ces deux raisons, il sera admis que ces mousses possèdent des taux de porosité important représentant un taux limite. Au-delà de cette valeur, la mesure de conductivité thermique par fluxmètre devient non reproductible du fait de la mauvaise reproductibilité des échantillons eux même et de la difficulté de leur usinage. Néanmoins les points $e = f(R_{th})$ étant alignés pour une série, une valeur de conductivité thermique correspond à une série donnée.

Des mesures ont été effectuées sur trois séries d'échantillons ${}^5_1\text{K}\cdot\text{F}_2^{70}$ et sur une période de 24 heures (Figure IV.13 (b et c)). Avant chaque mesure, l'échantillon est placé dans un dessiccateur pour empêcher toute reprise d'humidité. La Figure IV.13 b présente les résultats des trois séries d'échantillons ${}^5_1\text{K}\cdot\text{F}_2^{70}$ théoriquement très proches car de masses volumiques apparentes voisines (ANNEXE 14). Les valeurs des conductivités thermiques de ces trois séries sont relativement proches à 1 % près ou 0,002 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ce qui reste dans la marge d'erreur de la mesure elle-même. Les échantillons prélevés dans la même zone des mousses ${}^5_1\text{K}\cdot\text{F}_2^{70}$ sont donc reproductibles du point de vue de leur conductivité thermique. Enfin la répétition successive de la mesure (Figure IV.13 c) sur une même série prise parmi les trois précédente donne les mêmes valeurs de conductivité thermique. Les échantillons en dessous de ce taux de porosité sont visiblement reproductibles.

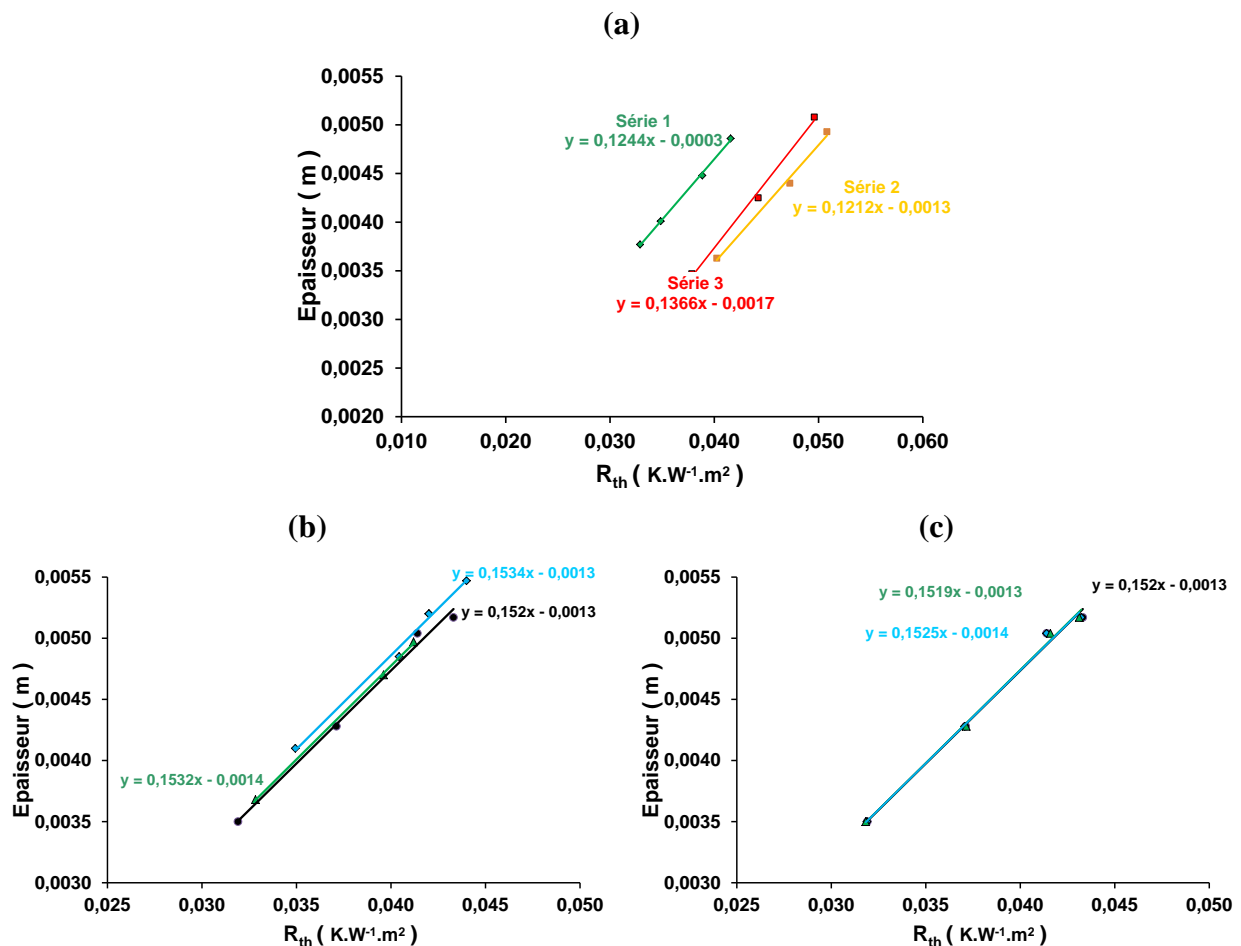


Figure IV.13 : Valeurs de l'épaisseur en fonction de la résistance thermique (R_{th}) (a) pour trois séries de mousses A, (b, c) pour trois séries de mousses $^5_1K.F_2^{70}$ et pour une mesure répétée sur une de ces séries

L'annexe 14 répertorie toutes les caractéristiques des tranches pour une même hauteur sur plusieurs séries de mousse différentes (masses volumiques et valeurs de conductivité thermique). Il peut être noté que les séries 2a et 2b (ANNEXE 14) ont des valeurs de conductivité thermiques proches car elles sont fabriquées en même temps alors que la série 1 ($T_a=15^\circ C$) est fabriquée à une température ambiante inférieure. Les différences peuvent être corrélées au réseau 1 de pores sphériques pour l'échantillon D alors que celui de D' est constitué de pores de formes elliptiques. En considérant la forme des pores, à taux de porosité égaux et d'après la littérature [6 - 7], le facteur de forme des pores possède une influence tendant à augmenter la conductivité thermique dans la configuration de l'échantillon D'. De plus, la mousse D possède un second réseau de pores plus représenté qui tend à abaisser sa conductivité thermique.

La valeur de la mesure de conductivité dépend de la reproductibilité des mousses, de la qualité d'échantillonnage et non de l'appareillage.

2. Comparaison des méthodes de mesure et validation des valeurs de conductivités thermiques

La conductivité thermique de quatre familles de mousses a été mesurée par la méthode du fluxmètre et par la méthode du fil chaud. Conformément au protocole de la méthode du fil chaud détaillée au chapitre expérimental, le fil est placé entre deux plaques de mousse, par hypothèse identiques. Les deux tranches présentant les épaisseurs les plus importantes ont été utilisées pour les mesures. Le Tableau IV.5 donne les valeurs des conductivités thermiques observées en fonction de la méthode choisie. Compte tenu des forts taux de porosité et de la faible quantité de contacts entre le fil et le squelette solide des mousses, différents ampérages sont testés entre 30 et 50 mA pour l'évaluation de la conductivité thermique par la méthode du fil chaud. L'augmentation de l'ampérage diminue l'écart entre les valeurs obtenues par les deux méthodes. Un ampérage de 50 mA avec la méthode du fil chaud est suffisant pour obtenir des valeurs proches selon les deux méthodes

Tableau IV.5 : Valeurs de la conductivité thermique déterminée par les deux méthodes

Echantillon	B	D'	E'	E
$\lambda_{\text{fluxmètre}}$ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,182	0,287	0,310	0,236
	Valeur de l'écart observé $ \lambda_{\text{fluxmètre}} - \lambda_{\text{fil chaud}} $ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)			
Ampérage (mA)	30	0,035		
	40	0,007	0,001	0,004
	50	0,005	0,001	0,005

Ces résultats révèlent que les valeurs des conductivités thermiques issues des deux techniques sont très proches, ce qui valide les mesures faites sur les échantillons.

3. Bilan des mesures de conductivité thermique

La Figure IV.14 donne les valeurs de la conductivité thermique λ_{eff} et de Γ_v pour les familles d'échantillons en fonction de leur masse volumique apparente moyenne. Le détail des différentes valeurs est donné en totalité en ANNEXE 14 et par familles en ANNEXE 15. Les échantillons ont des masses volumiques apparentes comprises entre 0,32 et 0,85 g.cm⁻³ impliquant un gradient au niveau des valeurs de leurs conductivités thermiques de 0,12 à 0,35 W.m⁻¹.K⁻¹. Les valeurs des Γ_v sont inversement proportionnelles aux masses volumiques apparentes. Cependant, pour une même masse volumique, la répartition poreuse peut être différente. Les échantillons D et E possèdent un réseau de pores 1 dont les pores sont sphériques

et de tailles 2D plus faibles que les pores elliptiques du réseau 1 des échantillons D' et E'. Ils possèdent également un réseau de pores secondaire plus abondant qui participe à la diminution de leur conductivité thermique effective. Enfin l'écart entre les valeurs des conductivités thermiques de ces deux groupes d'échantillons est accentué par la forme elliptique des pores et leur orientation dans le sens du flux, ce qui d'après le modèle de Schulz augmente la conductivité thermique. Ceci est le parfait exemple de l'effet de la répartition poreuse à taux de porosité constant sur la conductivité thermique.

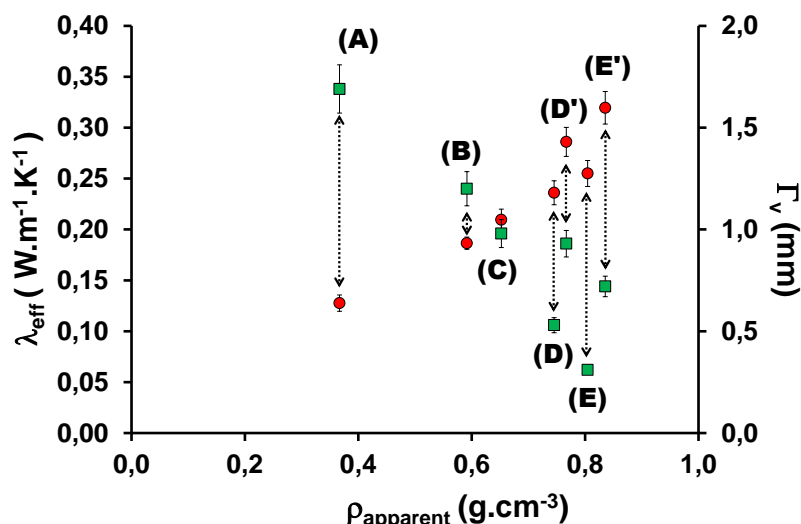


Figure IV.14 : Valeurs moyennes λ_{eff} obtenues par fluxmètre (●) et de Γ_v (■) pour les différents échantillons

Le gradient de porosité contrôlé (63-83 %) par la synthèse entraîne des valeurs de conductivités thermiques différentes comprises entre 0,12 et 0,30 $W.m^{-1}.K^{-1}$ en relation avec les masses volumiques (0,32-0,85 $g.cm^{-3}$).

La mesure de la conductivité thermique par fluxmètre ou par fil chaud est adaptée pour ce type de matériau donnant une reproductibilité satisfaisante des mesures.

Le procédé tient un rôle majeur sur la microstructure qui influence la conductivité thermique effective et il est possible de moduler la propriété d'usage avec la porosité multi-échelle.

IV. Discussion analytique

La discussion analytique porte sur l'approximation de la conductivité du squelette solide des mousses à partir de modèles analytiques de la littérature et des valeurs de conductivité thermique effective mesurées. La valeur de la conductivité thermique des pores λ_p est prise égale

à $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [8]. Dans une première partie dite « approche analytique simple », la valeur de λ_s peut être encadrée par des modèles simples dont les hypothèses correspondent ou non à la structure du matériau en tenant compte uniquement du taux global de porosité. Une seconde approche consistera à prendre en compte le caractère multi-échelle de la porosité. Cette démarche prend en compte la fraction volumique, la géométrie et l'organisation spatiale de chaque famille de pores vis-à-vis des autres familles.

1. Approche analytique simple

La première approche analytique consiste à ne considérer que le taux de porosité global des échantillons et à tracer, à partir de la conductivité hypothétique du squelette solide λ_s , la conductivité résultante λ_{eff} . La valeur de λ_s est alors la variable qui permet d'ajuster la position de la courbe issue du calcul analytique sur les valeurs expérimentales.

Dans le cas d'une porosité sphérique, le modèle de Hashin-Shtrikman (Chapitre I.IV.1.a) s'avère intéressant car il encadre les valeurs réelles pour des taux de porosité situés entre 20 et 80 %. Même si les taux de porosité des mousses étudiées sont élevés pour valider les hypothèses d'applications de ce modèle, son utilisation est nécessaire afin de borner la valeur de λ_s . Enfin les modèles série et parallèle sont également intéressants pour des taux de porosité très élevés, puisque dans ce cas il est possible d'observer le transfert des valeurs de la conductivité thermique de la courbe de prédiction de Hashin-Shtrikman supérieure vers la courbe de prédiction du modèle parallèle. Enfin le modèle de Landauer (Chapitre I.IV.3) souvent utilisé dans le cas des porosités connectées peut être prédictif jusqu'à des taux de porosité de 60 % ce qui reste proche des taux de porosité les plus faibles observés sur ce type de mousses.

A. Minimisation de la conductivité du squelette solide λ_s

La première étape consiste à minimiser la valeur de λ_s en considérant que les points expérimentaux correspondant à des porosités entre 20 et 80 % ne peuvent en théorie pas dépasser la courbe du modèle de Hashin-Shtrikman, borne supérieure. La Figure IV.15 présente les valeurs expérimentales des conductivités thermiques obtenues par fluxmètre en fonction du taux de porosité. Pour le calcul de la valeur de λ_{eff} par les formules des modèles analytiques, la valeur de conductivité thermique des pores est prise égale à celle de l'air sec à température ambiante ($\lambda_p=0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [8]. Selon le modèle de Hashin-Shtrikman (borne supérieure) la valeur minimale de λ_s se situe vers $1,15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Compte tenu des géométries elliptiques des pores des échantillons D' et E' qui s'éloignent des hypothèses du modèle de Hashin-Shtrikman, une seconde minimisation pourrait être faite en excluant les points correspondant à ces échantillons.

La seconde valeur limite minimale du λ_s dans ce cas est estimée à $0,95 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. C'est donc cette valeur qu'il faut considérer comme valeur minimale possible pour λ_s .

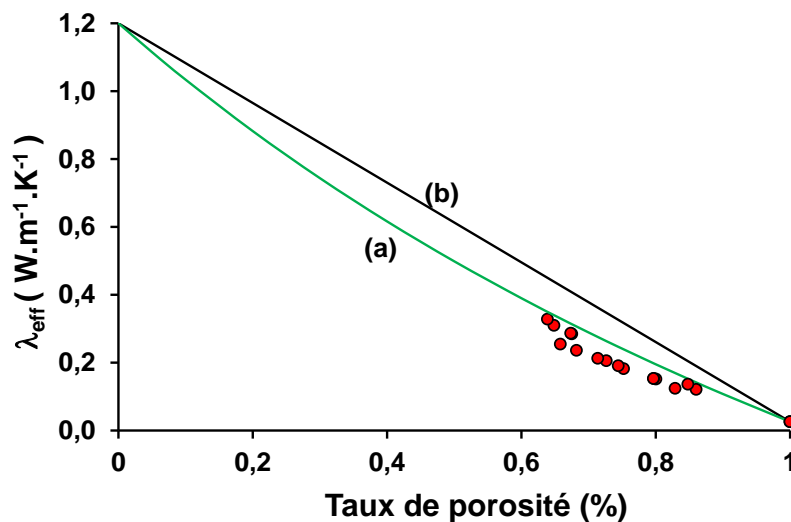


Figure IV.15 : Valeurs de λ_{eff} obtenues par fluxmètre (●) et position du modèle de (a) Hashin-Shtrikman borne supérieure et (b) parallèle pour $\lambda_p=0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

B. Maximisation de la conductivité du squelette solide λ_s

Seul le modèle de Landauer (pour les porosités percolantes) peut donner ici une valeur maximale pour la conductivité du squelette solide puisqu'il peut être prédictif jusqu'à 60 % de porosité. La Figure IV.16 présente les valeurs des conductivités thermiques obtenues expérimentalement en fonction du taux de porosité ainsi que le tracé du modèle de Landauer de telle sorte qu'il passe par le point expérimental correspondant au plus faible taux de porosité obtenu à 63 %. La valeur de λ_s obtenue doit nécessairement maximiser sa valeur réelle puisque ce taux de porosité est supérieur au taux limite de prédiction du modèle. Selon ces hypothèses, la valeur de λ_s maximale serait égale à $3,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ce qui est une valeur éloignée de la borne minimale calculée précédemment.

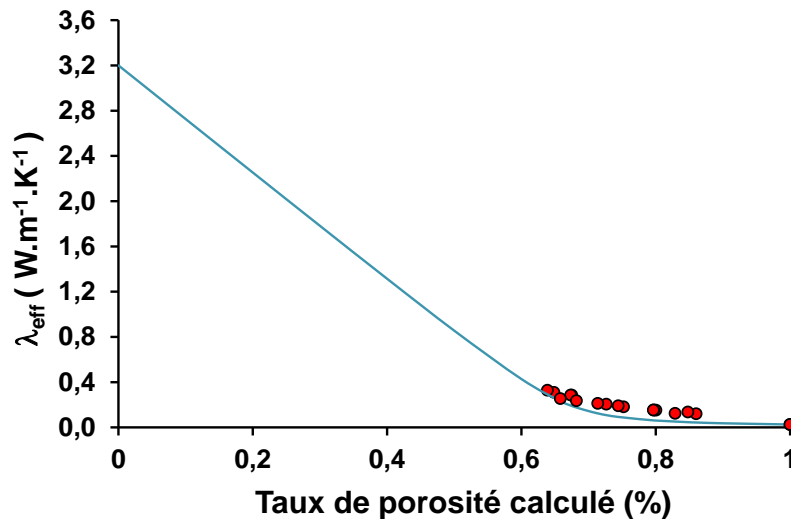


Figure IV.16 : Valeurs de λ_{eff} obtenues par fluxmètre (●) et position du modèle de Landauer sur le point de plus faible porosité avec $\lambda_p=0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Les modèles analytiques simples permettent d'encadrer la valeur du λ_s entre 0,95 et 3,20 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ce qui représente une gamme très étendue qui n'est pas satisfaisante. En effet, même si la minimisation de cette valeur semble assez correcte, la maximisation est certainement surévaluée car seul le modèle de Landauer ici a été utilisé. Toutefois pour réduire cet intervalle, il faut prendre en compte les différentes populations et les aspects géométriques des pores en complément du taux de porosité global.

C. Prise en compte de la géométrie des pores

Le modèle de Rayleigh prend en compte des porosités en forme de cylindre. La Figure IV.17 présente l'alignement du modèle de Rayleigh sur les points expérimentaux issus de porosités allongées. Ce modèle donne une valeur de la conductivité du squelette solide de **1,35 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$** .

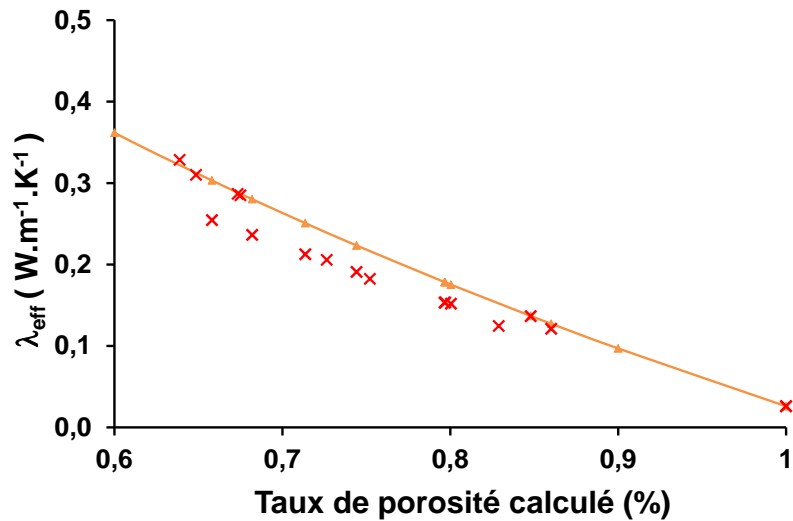


Figure IV.17 : Valeurs de λ_{eff} obtenues par fluxmètre (X) et modèle de Rayleigh avec pour paramètres de calcul $\lambda_s=1,35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p=0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Le modèle de Schulz permet également de prendre en compte un facteur de forme particulier des pores et une orientation de ceux-ci par rapport à la direction du flux thermique. La Figure IV.18 donne pour des valeurs fixes de λ_s ($1,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et λ_p ($0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), l'évolution de l'allure de la courbe de prédiction dans le cas de sphère ($F=0,33$) et dans le cas d'ellipses ($F=0,39$) possédant un angle d'orientation de $\alpha=0^\circ$ correspondant à l'observation faite par microscopie. Ce modèle, bien qu'ignorant la conductivité thermique des pores (sous-entendu nulle dans le modèle), s'avère très utile pour expliquer les variations de conductivité thermique observées dans le cas de porosités de formes non sphériques et orientées (courbe b) par rapport aux échantillons aux pores sphériques (courbe a). Les échantillons de porosité supérieure à 80 % s'éloignent de la courbe (a) car les pores sont moins sphériques et commencent à se déformer. Le facteur de forme de 0,39 correspond à la valeur mesurée à partir de la microscopie électronique à balayage des échantillons fracturés donnant un facteur compris entre 0,37 et 0,41.

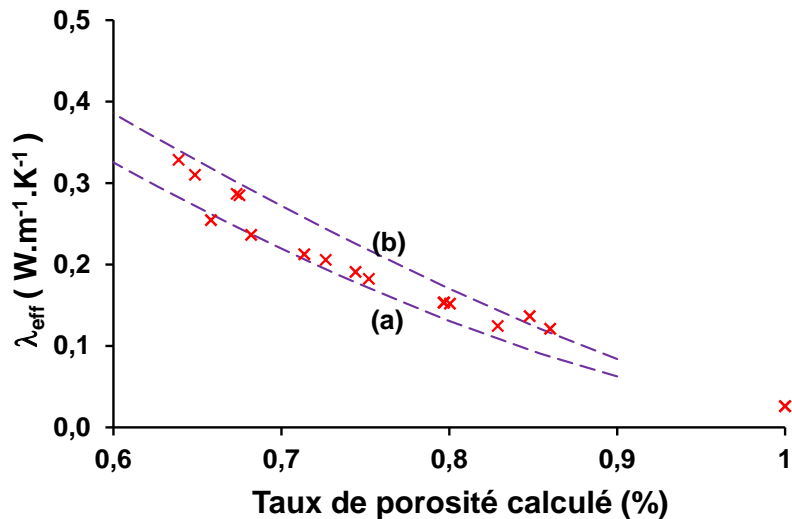


Figure IV.18 : Valeurs de λ_{eff} obtenues par fluxmètre et modèle de Schulz avec pour paramètres de calcul $\lambda_s=1,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p=0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\alpha=0^\circ$, et des facteurs (a) $F=0,33$ et (b) $F=0,39$

D. Prise en compte du caractère cellulaire des mousses

Le modèle de Progelfhof (Chapitre I.IV.4) est utilisé dans le monde des matériaux cellulaires de types polymères. La Figure IV.19 présente pour des valeurs fixes de λ_s ($1,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et λ_p ($0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), l'allure de la courbe de prédiction du modèle de Progelfhof dans le cas de coefficient $n=1,50$ et $1,35$ s'aligne sur les deux types de porosités sphériques ou non sphériques.

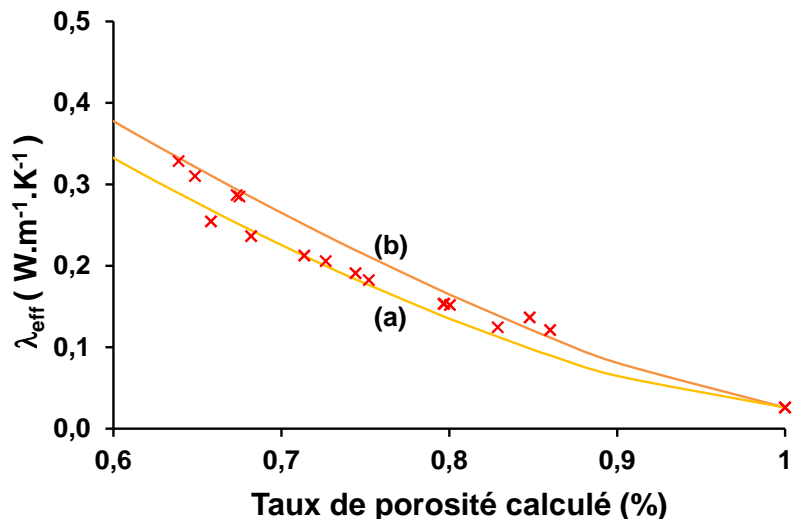


Figure IV.19 : Valeurs de λ_{eff} obtenues par fluxmètre et calage du modèle de Progelfhof avec $\lambda_s=1,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p=0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et (a) $n=1,35$ (b) $n=1,50$

Pour une conductivité thermique de squelette solide fixée à $1,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, le modèle de Progelfhof se rapproche des points expérimentaux et confirme le caractère cellulaire des mousses

avec un facteur $n=1,50$. En modifiant le facteur à 1,35 ce modèle (**courbe a**) s'aligne sur les échantillons ayant des porosités non sphériques.

E. Discussion des modèles sans aspect multi-échelle

Les modèles analytiques simples sont très restrictifs car ils ne sont prédictifs qu'à des taux de porosité inférieurs aux taux des mousses synthétisées. Ils ne considèrent que les conductivités des pores et du solide et leurs proportions respectives. Le modèle de Maxwell est théoriquement prédictif jusqu'à 20 % de porosité à cause de ses hypothèses de porosités sphériques suffisamment espacées. Le modèle de **Landauer** tient compte du phénomène de percolation entre 45 et 60 % et n'est prédictif que dans cette gamme. Néanmoins ces modèles permettent en s'écartant de leurs hypothèses d'encadrer les valeurs de conductivité du squelette solide entre **0,95 et 3,20 W.m⁻¹.K⁻¹**.

Des modèles plus complexes tenant compte de la géométrie des pores permettent d'expliquer les variations de conductivité thermique en fonction de leur forme. Ainsi le modèle de **Rayleigh** valable pour des pores cylindriques donne une valeur de λ_s de **1,35 W.m⁻¹.K⁻¹**. Le modèle de **Schulz** pour des pores orientés avec un facteur de forme mesuré expérimentalement s'aligne sur les points expérimentaux avec l'hypothèse d'un λ_s voisin de **1,20 W.m⁻¹.K⁻¹**. Enfin le modèle de **Progelhof**, utilisé dans le domaine des mousses polymères de type polyuréthane à porosité cellulaire et à fort taux de porosité, suit la tendance imposée par les points expérimentaux dans le cas d'un λ_s proche de **1,20 W.m⁻¹.K⁻¹** et un facteur n compris entre 1,35 et 1,50.

Ces modèles analytiques ne tiennent pas compte de l'organisation complexe de la porosité pour les taux de porosité rencontrés. Néanmoins, ils sont un indicateur de l'ordre de grandeur du λ_s sans toutefois valider sa valeur.

2. Approche analytique multi-échelle

A. Principe de l'approche

L'approche consiste à (i) séparer les familles de pores (ou les réseaux) et (ii) à considérer le modèle dont les hypothèses sont les plus proches pour chaque réseau afin de calculer une valeur de conductivité du pseudo squelette solide pour une échelle donnée. Le passage d'une échelle à une autre permet de retrouver la valeur du squelette solide (Figure IV.20).

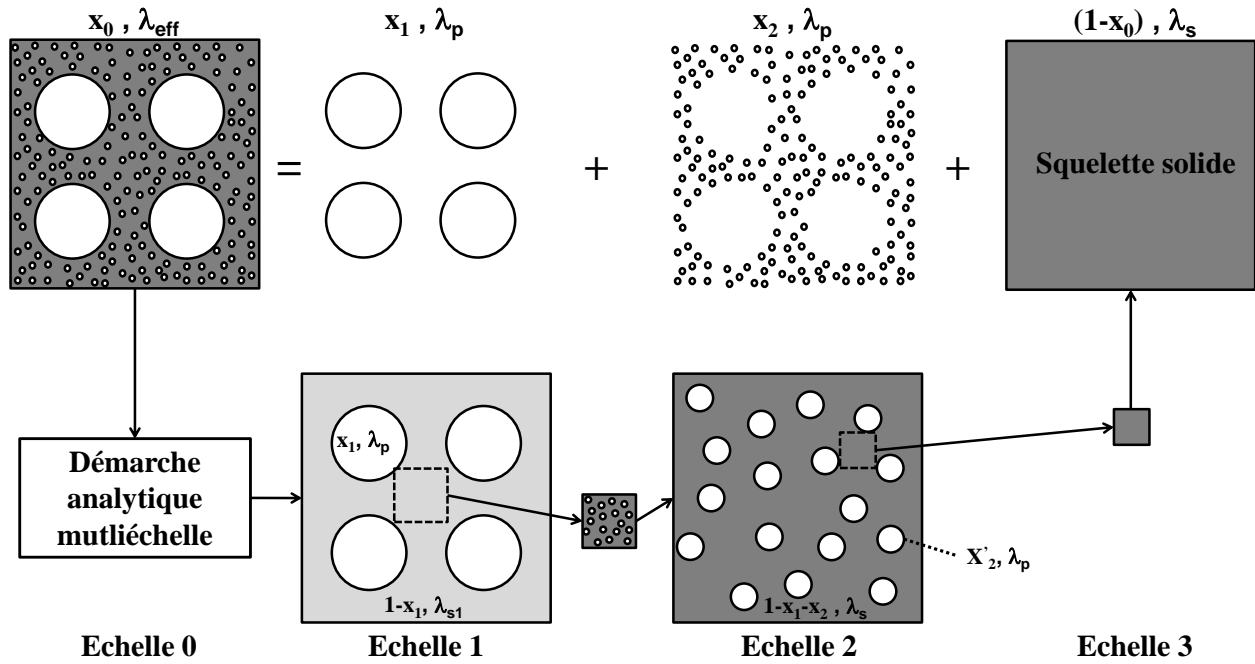


Figure IV.20: Schéma présentant le principe de l'approche analytique multi-échelle dans le cas de deux échelles de pores

Dans le cas où il existe deux réseaux de pores bien distincts, en considérant le réseau de tailles de pores les plus élevées (réseau 1), alors le complément (partie solide + pores de tailles inférieures) est assimilé à un pseudo squelette solide de conductivité thermique λ_{s1} . Un calcul inverse, avec le modèle adéquat, permet de calculer λ_{s1} à partir de la conductivité thermique effective λ_{eff} mesurée et de la fraction volumique de pore du réseau 1. A titre d'exemple, les équations IV-6, IV-7 sont respectivement les équations inverses de Maxwell et Landauer. Pour passer au réseau 2 il suffit alors de procéder à l'identique en ne considérant que ce pseudo squelette de conductivité thermique effective égale à λ_{s1} pour obtenir la conductivité thermique λ_s en tenant compte de la fraction volumique de pore du réseau 2 recalculée dans ce pseudo squelette.

$$\lambda_s = \frac{\lambda_{eff}(2+x_p) - \lambda_p(1+2x_p) + \sqrt{\left[\lambda_p(1+2x_p) - \lambda_{eff}(2+x_p)\right]^2 + 8\lambda_p\lambda_{eff}(1-x_p)^2}}{4(1-x_p)} \quad \text{Equation.IV-6}$$

$$\lambda_s = \frac{2\lambda_{eff}^2 - \lambda_{eff}\lambda_p(3x_p - 1)}{\lambda_p + \lambda_{eff}(3(1-x_p) - 1)} \quad \text{Equation.IV-7}$$

Pour n échelles de pores, en procédant d'une échelle de pore à une autre plus petite, la fonction M(i) (équation IV-8) permet de calculer, à partir de l'échelle supérieure, et grâce au modèle de calcul analytique M considéré, la pseudo conductivité du squelette solide à l'échelle i en fonction de la fraction volumique de la porosité et de la conductivité thermique effective à cette échelle.

L'échelle 0 correspond à l'échelle globale de l'échantillon de conductivité thermique λ_{eff} et du taux de porosité x_0 .

$$M(i > 0): (x_i', \lambda_p, \lambda_{s_{(i-1)}}) \rightarrow \lambda_{s_{(i)}} \quad \text{Equation.IV-8}$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_0 = \sum_{k=1}^n x_k \\ Si \quad i = 1 \quad x'_i = x_i, \quad \lambda_{s_{i-1}} = \lambda_{eff} \quad et \quad \lambda_{s_n} = \lambda_s \\ Si \quad i > 1 \quad x'_i = 100 * \frac{x_i}{100 - \sum_{j=1}^i x_j} \end{array} \right. \quad \text{Equation.IV-9}$$

Avec x_i , x'_i les fractions volumiques des pores appartenant à l'échelle i respectivement par rapport à tout le volume et par rapport au volume considéré à l'échelle i et $\lambda_{s_{(i)}}$ la conductivité thermique du pseudo squelette considéré à l'échelle i .

B. Résultats

Suite aux traitements d'images sur les différents matériaux, la première hypothèse pour les échantillons A à E peut être de considérer le premier réseau de pore séparément comme étant un réseau de sphères. La considération de sphères est jugée correcte du fait de la circularité adéquate des pores avec des valeurs situées entre 0,88 et 0,95 pour les différents échantillons, la valeur de 1 étant celle d'un disque parfait. La problématique reste alors à délimiter les réseaux en termes de taille à partir des analyses par microscopie puis de définir les propriétés des pores pour désigner le modèle analytique le plus adapté à chaque réseau. Le Tableau IV.6 récapitule, pour chaque échantillon, les taux de porosité de chaque réseau de pores et les modèles appropriés ou à défaut, les plus approximatifs, pour le calcul de la conductivité thermique de son squelette.

Tableau IV.6 : Valeurs des taux de porosités volumiques calculés par analyse d'image pour les différentes populations de pores séparées par D_{limite}

Echantillon		A	B	C	D	E
Réseau 1	Porosité (%)	72,7 ± 0,8	65,3 ± 0,7	61,1 ± 0,9	54,4 ± 0,6	42,5 ± 0,6
	Modèle			Landauer		Landauer ou Maxwell
D_{limite} (mm)		0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,15 ± 0,05
Réseau 2	Porosité (%)	31 ± 2	22 ± 2	26 ± 2	29 ± 1,5	40 ± 1,5
	Modèle	Maxwell ou Landauer	Maxwell	Maxwell ou Landauer		

La Figure IV.21 présente les valeurs de λ_s issues des calculs analytiques multi-échelles en fonction des taux de porosité des échantillons. Ces calculs regroupant deux étapes pour les deux échelles de pores sont notés Modèle 1-Modèle 2 avec les modèles 1 et 2 considérés respectivement à chaque échelle de la plus grande échelle à la plus petite.

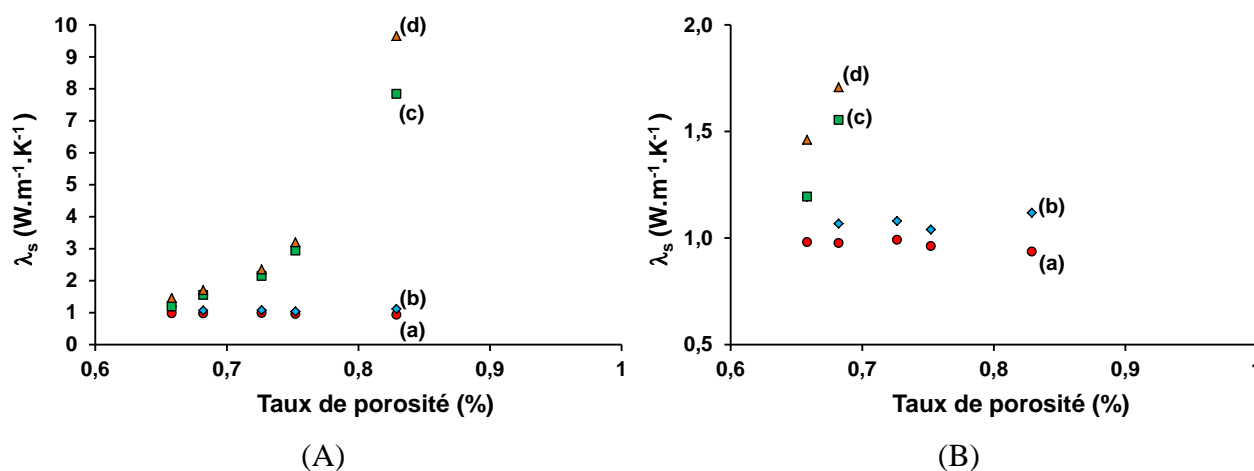


Figure IV.21 : (A) Valeurs de conductivité du squelette solide λ_s calculée analytiquement en deux étapes en fonction du taux de porosité des échantillons et (B) agrandissement dans l'intervalle 0,5-2W.m⁻¹.K⁻¹ ((a)Maxwell-Maxwell (b) Maxwell-Landauer (c) Landauer-Maxwell (d) Landauer-Landauer).

Les taux de porosité du réseau 1 des échantillons A à C sont trop élevés pour valider les hypothèses de Landauer et ne sont pas en phase du modèle de Maxwell pour tous les échantillons. La méthode de type Maxwell-Landauer minimisera toujours la valeur de la conductivité du squelette solide. Cette valeur est alors de 1,10 W.m⁻¹.K⁻¹. En revanche les échantillons D et E possédant des taux de porosité de 54,4 et de 42,5 % pour le premier réseau,

ce qui permet d'utiliser le modèle de Landauer pour remonter à la conductivité du pseudo squelette de ce réseau. Néanmoins, les taux de porosité de leur réseau secondaire de pores se situant entre 29 et 40 %, représentent une gamme de taux de porosité intermédiaire dans laquelle les deux modèles ne sont pas prédictifs. Il s'agit d'une zone de transition entre les prédictions du modèle de Maxwell qui s'achève vers 20 % et celui de Landauer qui débute à 45 % environ. Pour l'échantillon E, les valeurs de λ_s issues des méthodes Landauer-Maxwell et Landauer-Landauer sont intéressantes et doivent encadrer la valeur réelle. En effet, quelle que soit la méthode, il y a concordance avec la microscopie de la seconde population de pores.

Selon cette démarche analytique multi-échelle, la valeur du λ_s devrait se situer entre 1,10 et 1,45 W.m⁻¹.K⁻¹ aux erreurs près.

V. Conclusion

L'étude d'une sélection d'échantillons de porosités différentes a été réalisée à partir de l'analyse de leur microstructure et de la mesure de leur conductivité thermique.

Les analyses d'images optiques et de microscopie électronique à balayage ont révélé une microstructure multi-échelle avec des tailles de pores allant du nanomètre au millimètre. Les relations stéréologiques permettent d'obtenir des taux de porosité en volume, proches de ceux calculés, à partir des mesures des masses volumiques apparentes (**63-83 %**) et pouvant être quantifiés pour chaque réseau.

La maîtrise de la synthèse des mousses permet d'obtenir une gamme de conductivité thermique comprise entre **0,12 et 0,30 W.m⁻¹.K⁻¹** confirmée par les deux techniques de mesure à savoir le fluxmètre et le fil chaud.

Enfin, la démarche analytique basée a permis de déterminer une valeur de λ_s . Pour cela, différents modèles ont été sélectionnés avec des hypothèses restrictives quant aux taux de porosité et/ou à la forme et à l'organisation des pores. Bien que les échantillons présentent des taux de porosité élevés, deux démarches permettent de discuter et d'encadrer la valeur du λ_s .

La première démarche est basée sur l'utilisation de modèles analytiques simples considérant l'échantillon dans sa globalité alors que la deuxième est focalisée sur l'aspect multi-échelle des échantillons et a intégré les résultats issus de l'analyse d'image. A chaque échelle considérée le modèle le plus adéquat est utilisé à titre prédictif. Les modèles simples de Landauer et de Maxwell, prenant en compte uniquement le taux de porosité des mousses, situent la valeur de λ_s entre 0,95 et 3,20 W.m⁻¹.K⁻¹. Des modèles prenant en compte les géométries particulières de

pores comme les modèles de Rayleigh, de Schulz ou de Progelhof donnent une valeur de λ_s de l'ordre de 1,35 à 1,20 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Quant à la démarche analytique mutli-échelle, elle permet de prendre en compte les populations de pores et restreint la valeur de λ_s entre 1,10 et 1,45 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette démarche est intéressante car l'intervalle aurait pu être diminué si les populations étaient réparties différemment de sorte à rentrer dans les hypothèses des modèles analytiques connus.

Néanmoins, les méthodes analytiques ne prenant en compte que des caractéristiques globales de la porosité, le caractère local entre pores très proches ou connectés n'intervient donc pas. La simulation numérique peut quant à elle donner des informations sur la propagation de chaleur par rapport à cet aspect

Références bibliographiques du Chapitre IV

- [1] J. C. Russ, R. T. Dehoff, *Practical stereology*, Kluwer academic/Plenum, New York, 2000.
 - [2] M. Coster, J. L. Chermant, *Précis d'analyse d'images*, Edition du C.N.R.S, Paris, 1985.
 - [3] D. L. Sahagian, A. A. Prousevitch, *3D particle size distributions from 2D observations: stereology for natural applications*, Journal of Volcanology and Geothermal Research **84**, 1998, pp. 173-196.
 - [4] J. Korčák, *Deux types fondamentaux de distributions statistiques*, Bulletin de l'institut international de statistiques **3**, 1938, pp. 295-299.
 - [5] B. Mascaro, *Caractérisation ultrasonore de la porosité dans les Composites*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2006.
 - [6] B. Schulz, *Remarks on the thermal and electrical conductivity of porous materials*, Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics **3** (4), 1978, pp. 267-268.
 - [7] B. Schulz, *Thermal conductivity of porous and highly porous materials*, High Temperature High Pressure **13**, 1981, pp. 649-660.
 - [8] R.C. WEAST (editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Ed., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974, p. E2.
-

CHAPITRE V. APPROCHE NUMERIQUE

I. INTRODUCTION.....	127
II. DEMARCHE DE L'ETUDE NUMERIQUE.....	127
1. Problématique.....	127
2. Objectifs et moyens mis en œuvre.....	128
III. CONSTRUCTION DU VER	130
1. Principe général.....	130
2. Construction virtuelle de la porosité au sein du VER	131
3. Assemblage du VER et opérations de maillage	135
IV. CALCUL THERMIQUE 3D	136
1. Homogénéisation et équations mathématiques	136
A. Principe et application mathématique au transfert thermique par conduction	136
B. Adimensionnement des équations	138
V. RESULTATS	139
1. Données expérimentales de l'échantillon A	139
2. Finesse du maillage et convergence sur la valeur de λ_s	142
3. Calcul de la pseudo-conductivité thermique du premier réseau de pores : ..	143
4. Prise en compte du second réseau de pores et calcul du λ_s	144
VI. CONCLUSION	147

I. Introduction

Ce chapitre propose d'utiliser une démarche numérique pour remplir le même objectif que le chapitre précédent à savoir la détermination d'une valeur de λ_s . Le deuxième objectif de ce chapitre concerne l'approfondissement de l'étude là où les approches analytiques sont impuissantes c'est-à-dire pour les matériaux à forts taux de porosité, via l'introduction de paramètres relatifs à l'organisation des pores entre eux. L'apport de la simulation numérique dans cette tâche est un avantage car elle procure des informations très complètes et permet de balayer un large panel de paramètres dans un but prédictif.

II. Démarche de l'étude numérique

1. Problématique

Les résultats du Chapitre III puis du Chapitre IV ont montré que les mousses obtenues avaient des taux de porosité compris entre 65 et 85 %. Les réseaux de pores associés présentent des morphologies complexes et une répartition multi-échelle. Ces mousses sont alors considérées comme biphasées c'est-à-dire constituées de pores et de solide ayant chacune une conductivité thermique propre (Figure V.1) à l'échelle donnée.

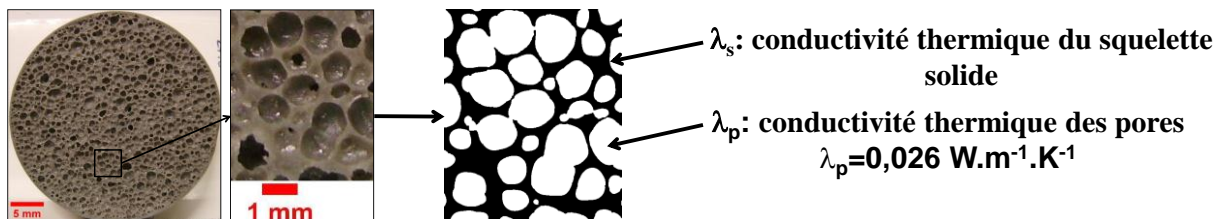


Figure V.1 : Schéma d'illustration à une échelle donnée de la mousse

En respectant la même composition chimique, il n'est pas possible de réaliser des matériaux suffisamment denses à l'échelle du centimètre pour obtenir de manière directe une valeur de conductivité de la partie solide de la mousse. De plus, analytiquement, la gamme de taux de porosité des mousses étudiées ne permet pas l'obtention de cette valeur puisque ces taux sont hors du domaine de prédiction des modèles. La méthode analytique multi-échelle étudiée au Chapitre IV permet d'obtenir une gamme d'appartenance de la valeur de conductivité thermique du squelette solide des mousses. Cela dit, elle devient précise uniquement dans le cas où la séparation des populations de pores est bien marquée et surtout si pour chaque population les hypothèses sont parfaitement respectées, ce qui n'est pas le cas pour les matériaux en présence. Enfin, avec des taux de porosités élevés, les connections entre les pores ne sont pas gérées au

sein des modèles analytiques puisque seul le taux de porosité, les conductivités des deux « phases » et éventuellement la forme des pores sont les paramètres de calcul.

2. Objectifs et moyens mis en œuvre

a) Objectifs

L'objectif premier est de déterminer numériquement une valeur de conductivité thermique pour le squelette solide à une échelle donnée. Par hypothèse, celui-ci est considéré homogène et isotrope à l'échelle considérée. La notion d'échelle est très importante car une mousse macroscopiquement homogène en termes de répartition de pores ne l'est pas en réalité à une échelle suffisamment faible. Dans le cas de mousses géopolymères fortement hétérogènes, une mesure de conductivité thermique sur ce type d'échantillon sera une valeur moyenne statistique globale. La Figure V.2 donne une représentation des différentes échelles à prendre en compte dans ce cas.

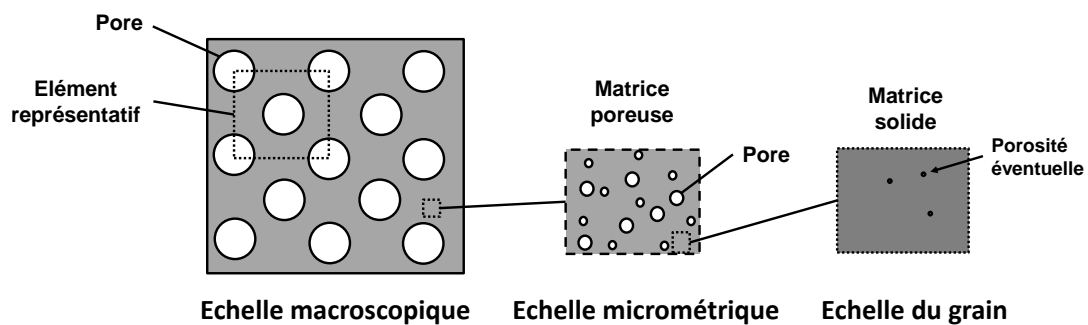


Figure V.2 : Schéma explicatif du problème multi-échelle

Le deuxième objectif est d'intégrer des paramètres non pris en compte par l'approche analytique, comme par exemple l'organisation des pores entre eux, et ce afin de comprendre leur impact sur la valeur de la conductivité thermique du λ_s et plus généralement sur le comportement thermique global du matériau.

b) Principe général numérique utilisé pour la détermination du λ_s

La Figure V.3 montre le schéma explicatif de la démarche numérique globale utilisée. Il s'agit d'une démarche d'identification de la conductivité du squelette solide λ_s d'une mousse réelle à partir d'un calcul thermique numérique itératif sur un volume élémentaire représentatif de celle-ci. Cette démarche nécessite la réalisation des étapes suivantes :

- une collecte de données expérimentales sur la morphologie de la mousse et sur sa conductivité thermique,

- la construction adaptée aux données expérimentales de plusieurs VER sous Salomé à partir de paramètres d'entrée fixes,
- la mise en place du calcul numérique itératif utilisant le logiciel « Code_Aster »
- l'identification du λ_s pour chaque VER.

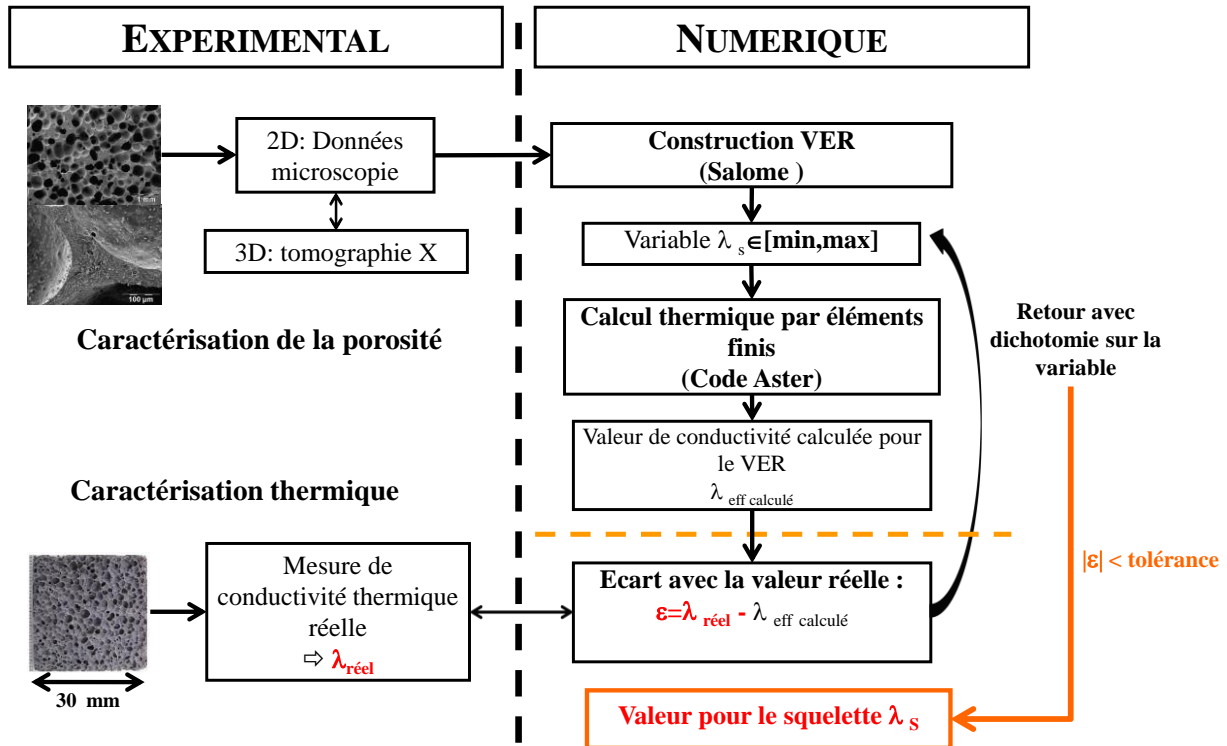


Figure V.3 : Schéma de principe de la démarche numérique en relation avec les données expérimentales

Les données expérimentales seront celles du Chapitre IV. La construction du VER nécessite une connaissance suffisante du matériau étudié à partir d'une part, de la caractérisation morphologique de sa porosité par analyse d'images 2D complétée par tomographie X et, d'autre part, par la mesure de sa conductivité thermique $\lambda_{réel}$. Ce VER doit être aussi fidèle que possible pour représenter l'échantillon réel dans sa globalité.

Lors du calcul, la conductivité des pores λ_p est fixée à $0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et la variable d'entrée est la valeur de λ_s prise initialement dans un intervalle imposé. De plus, une hypothèse forte est faite sur le squelette solide en le considérant comme homogène et isotrope à l'échelle considérée. Ceci peut être justifié, aux échelles observées, par la nature amorphe du géopolymère pur de la littérature [1]. Néanmoins dans le cas de l'étude la mousse possède d'autres phases que le géopolymère [2] (Chapitre I.III.4.d) avec l'impossibilité à l'heure actuelle de cartographier leurs répartitions. L'hypothèse faite précédemment suppose donc une répartition homogène de ces phases entre elles.

Les valeurs de λ_s et λ_p sont injectées dans un modèle de calcul par éléments finis couplé à une méthode d'homogénéisation afin d'obtenir le tenseur de conductivité thermique effectif de la mousse. Les composantes diagonales de ce tenseur sont ensuite comparées à la valeur de conductivité thermique $\lambda_{\text{réel}}$ obtenue expérimentalement au travers de leur différence, notée ε_i avec $i=1, 2, 3$. Tant que les $|\varepsilon_i|$ sont supérieures à la valeur de tolérance fixée, un recalage est effectué en recalculant λ_s par dichotomie sur l'intervalle adéquat. Dans le cas contraire la valeur de λ_s est validée. Au fur et à mesure des itérations l'intervalle se réduit pour converger vers une valeur finale de λ_s .

III. Construction du VER

1. Principe général

a) Démarche

Deux démarches de construction du VER de volume V_{VER} ont été explorées et sont présentées Figure V.4 :

- La première (Figure V.4a) consiste à créer un milieu poreux de volume $V \gg V_{\text{VER}}$ et de prélever un VER dans ce dernier,
- La deuxième construction (Figure V.4b) est directe, par création de la porosité au sein du volume V_{VER}

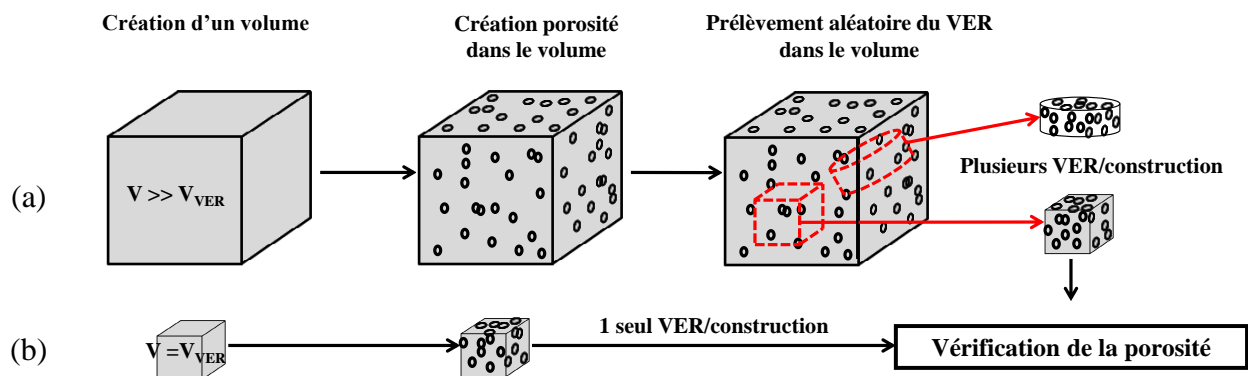


Figure V.4 : Schéma explicatif d'obtention de VER par (a) construction d'un plus grand volume et prélèvement de plusieurs VER en son sein ou par (b) construction directe d'un seul VER à la fois

La première méthode est coûteuse en temps mais permet de prélever aléatoirement un grand nombre de VER avec des orientations privilégiées. Elle est conseillée pour des VER de formes complexes non parallélépipédiques rectangles comme le cas par exemple d'échantillons

cylindriques utilisés pour le flash laser. De plus des prélèvements au cœur du grand volume permettent de s'affranchir des problèmes de construction de la porosité aux bords du volume.

La seconde peut paraître plus rapide car le volume est moins important mais elle nécessite une gestion aux bords plus rigoureuse incluant les données issues de l'analyse d'images. Elle est cependant moins coûteuse en mémoire. C'est principalement pour cette raison qu'elle a été choisie.

b) Taille du VER

Les échantillons de forme parallélépipédique et de dimension 30mm*30mm*e servant aux mesures de conductivité thermique par fluxmètre ont une épaisseur e variable entre 1,5 et 5 mm. La valeur de 5 mm est donc le maximum acceptable pour l'épaisseur du VER. Pour cette raison, le VER sera choisi cubique de côté au maximum égal à 5 mm.

2. Construction virtuelle de la porosité au sein du VER

La porosité sera par hypothèse constituée de pores sphériques suite aux résultats d'analyse d'images du Chapitre IV. Les échantillons particuliers présentant des porosités elliptiques sont donc écartés des travaux numériques. Pour une mousse, la construction de son VER et donc de sa porosité fait intervenir deux étapes répétitives : la sélection d'un pore, puis son placement. La sélection se fait par tirage d'un diamètre de pore dans la gamme de diamètres représentative de l'échantillon réel. Le placement du pore de centre C (x_c, y_c, z_c) se fait par tirage des coordonnées de ce dernier dans l'ordre $x \rightarrow y \rightarrow z$ et par rapport à un pore de référence de centre $C_0 (x_0, y_0, z_0)$. Le tirage de x_c permet d'obtenir la plage du tirage pour y_c par l'équation du disque centré en C_0 dans le plan (X, Y) et de rayon d_c correspondant à une distance imposée entre les centres C et C_0 . Le tirage du couple (x_c, y_c) permet de trouver z_c qui vérifie l'équation de la sphère par extension en 3D du disque précédent (équation V-1) :

$$(x_c - x_0)^2 + (y_c - y_0)^2 + (z_c - z_0)^2 = (d_c)^2 \quad \text{Equation.V-1}$$

L'adéquation des coordonnées calculées est vérifiée par rapport à tous les pores déjà placés. Dans le cas contraire des nouvelles coordonnées sont calculées. Le tirage des coordonnées dépend de plusieurs critères comme la distance entre les pores et la position relative d'un pore vis-à-vis du VER et notamment au niveau de ses bordures.

a) Conditions de distances entre pores

Les distances minimales et maximales entre les centres de deux pores voisins sont gérées différemment selon que ces pores sont séparés ou connectés (Figure V.5).

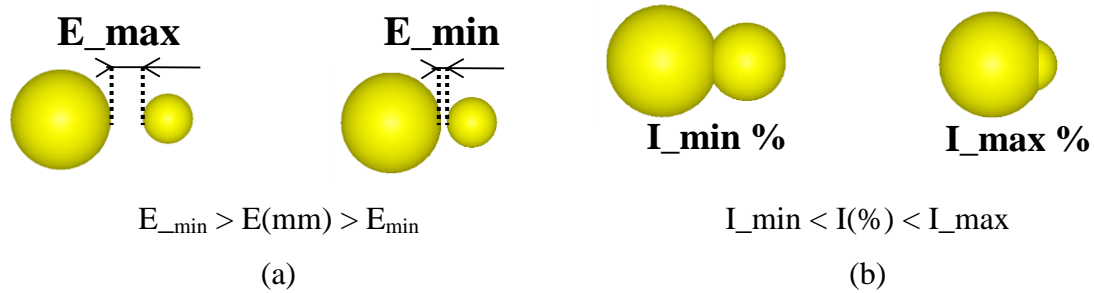


Figure V.5 : Schéma explicatif des valeurs minimales et maximales des distances intercentres (a) entre pores isolés (b) correspondant aux taux d'interpénétrations de pores connectés

Dans le cas de deux pores séparés de rayons R_0 et R , la distance d_c entre leurs centres sera fonction de l'espacement 'E' entre eux (équation V-2). Un tirage aléatoire de E sera effectué entre la valeur minimale E_{\min} et la valeur maximale E_{\max} de cet espacement observé en microscopie.

$$d_c = E + R_0 + R \quad \text{Equation.V-2}$$

Pour deux pores connectés, la pénétration du plus petit pore dans l'autre, notée I (%), sera comprise également entre deux valeurs extrêmes I_{\min} et I_{\max} . Ce paramètre s'exprime en pourcentage et varie de 0 % pour deux pores qui se touchent à 100 % pour une fusion des deux pores. La distance d_c entre leurs centres est alors calculée par l'intermédiaire de I (%) et de l'équation V-3 :

$$d_c = I(\%) * \frac{\min(R1, R2)}{100} \quad \text{Equation.V-3}$$

b) Gestion aux bords et aux coins

Des critères sont nécessaires aux bordures du VER lors de la construction de la porosité afin d'éviter les éléments trop petits pouvant poser problème lors de l'étape de maillage. Sur les faces externes du VER, lorsqu'un pore ne sera pas entièrement inclus dans celui-ci, il faut différencier le cas où le pore est en majorité à l'extérieur ou à l'intérieur du VER. Dans les deux cas, la limite maximale d'éloignement du centre du pore par rapport à la surface sera définie en fonction de la section commune entre cette surface et le pore. Ce disque doit en effet être de diamètre minimum égal au diamètre du plus petit pore de la distribution réelle observée en 2D. D'après la Figure V.6, ce diamètre est noté D_{\min} et donne une distance d_{limite} entre la surface du VER et l'extrémité la plus proche du pore.

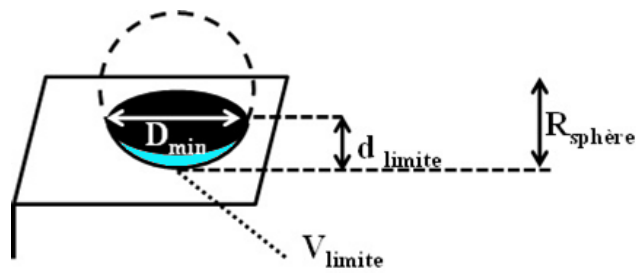


Figure V.6 : Schéma explicatif des conditions de construction aux bords du VER dans le cas d'un pore majoritairement à l'extérieur du volume

La définition de D_{min} engendre un volume limite V_{limite} nécessairement commun entre le pore et le VER. Pour un pore majoritairement à l'extérieur ce volume devient un volume minimum à respecter et inversement pour un pore majoritairement à l'intérieur, ce V_{limite} devient une valeur maximum à respecter. Aux coins, c'est le quart de ce volume limite qui servira de critère de la même façon. Enfin si un pore est totalement dans le volume mais très proche du bord, une distance de sécurité est imposée pour éviter les problèmes de maillage.

Suite à ces critères aux bords et aux coins, les tirages successifs de x_c , y_c , z_c aux bords sont modifiés. Le tirage de x_c nécessite une troncature de son intervalle de variation aux valeurs acceptables (Figure V.7) avec une distance d_c tenant compte de d_{limite} . De même pour le tirage de y_c , et finalement la déduction de z_c se fait grâce à l'utilisation de l'équation V-1.

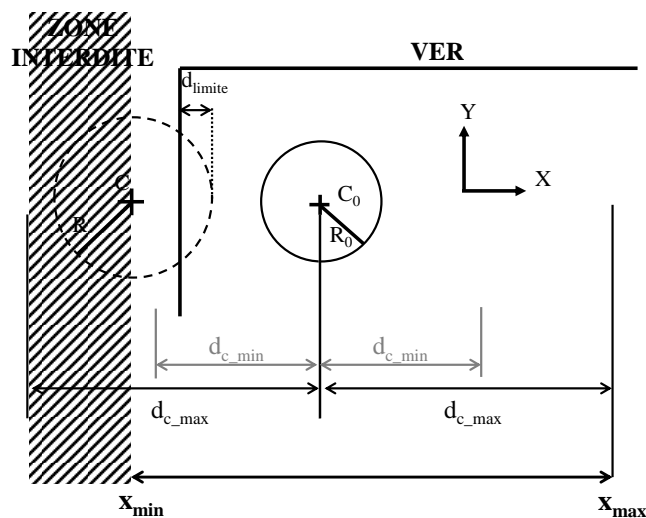


Figure V.7 : Gestion au bord : troncature de la plage de tirage de x_c par rapport à un pore de référence de centre C_0 dans le plan de coupe (X, Y) passant par C_0

c) Régulation de la distribution en taille des pores

Afin de créer une distribution en taille de pores dans le VER fidèle à la distribution imposée (Figure V.8), le tirage au sort des diamètres des pores à placer dans le volume est régulé.

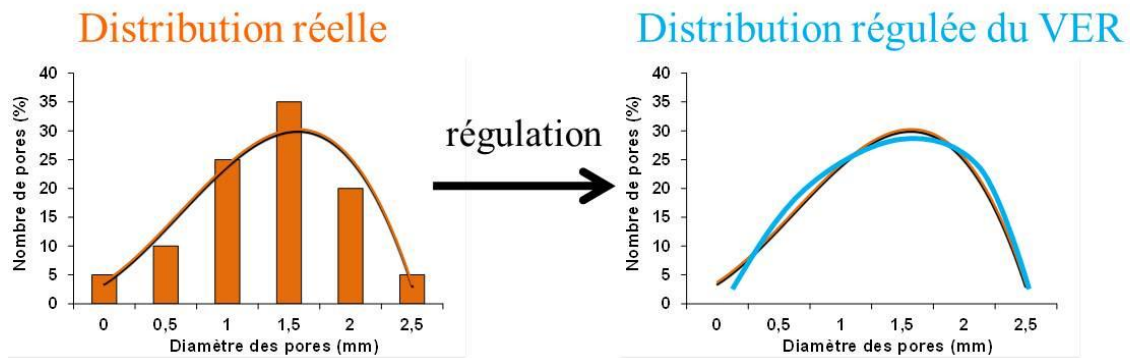


Figure V.8 : Schéma récapitulatif de l'effet de la régulation des diamètres de pores au sein du VER

Pour une distribution répartie en n classes suffisantes, la probabilité P_i de tirer un diamètre x dans la $i^{\text{ème}}$ classe définie par l'intervalle de diamètres $[a, b]$ est définie par la loi de probabilité de l'équation V-4 :

$$P_i(a < x < b) = \int_a^b f(x)dx \quad \text{Equation.V-4}$$

Où f est la fonction densité de probabilité associée à l'histogramme des diamètres

La probabilité de tirage dans chaque classe est ainsi proportionnelle à son effectif exprimé en pourcentage du nombre total des diamètres issus de la distribution.

Soit une classe i d'effectif initial de consigne $X_{0,i}$, la probabilité de tirer un diamètre dans la classe i lors d'un tirage indicé « k » sera notée $P_{k,i}$. Lors du premier tirage ($k=1$) cette probabilité est égale à :

$$P_{1,i} = \frac{X_{0,i}}{\sum_{l=1}^n (X_{0,j})} \quad \text{Equation.V-5}$$

Après un $k^{\text{ème}}$ tirage l'effectif de la classe i est noté $X_{k,i}$. Dans le cas où le pore de diamètre sélectionné a été placé dans le volume, cette loi est amenée à évoluer au tirage suivant. La probabilité $P_{k+1,i}$ de tirer un diamètre dans la classe i au $(k+1)^{\text{ème}}$ tirage est alors égale, pour $k > 1$, à :

$$P_{k+1,i} = 0 \quad \text{Si } X_{k,i} > X_{0,i} \quad \text{Equation.V-6}$$

$$P_{k+1,i} = \frac{X_{0,i} - X_{k,i}}{\sum_j (X_{0,j} - X_{k,j})} \quad \text{Si } X_{k,i} < X_{0,i} \quad \text{Equation.V-7}$$

$$\forall j \text{ tq } X_{k,j} < X_{0,j}$$

Avec j les classes particulières vérifiant la condition précisée

Au final, cette régulation permet d’obtenir des distributions de pores très proches entre celle du réseau de pore du VER et celle imposée.

3. Assemblage du VER et opérations de maillage

La construction du VER se fait avec le logiciel Salome depuis un script de langage python. Ce script permet la construction du réseau de pores à partir des différents paramètres (Chapitre V.III.2), puis l’obtention des deux groupes constituant le VER correspondant d’une part à la matrice et d’autre part à la porosité (Figure V.9 a et b). L’algorithme de maillage des deux groupes constituant le VER est de type NETGEN (tétraèdre à 4 nœuds) [3] (Chapitre I.V.2.ii) et est justifié par le caractère sphérique des pores. Dans le logiciel Salome, l’algorithme NETGEN_1D_2D_3D est ajustable en termes de finesse et de taille d’élément. Un groupe maillé (Figure V.9 c) est exporté en ‘.med’ afin d’être exploité lors du calcul par éléments finis avec le logiciel Code_Aster. Un fichier texte contenant les coordonnées des nœuds de maillage aux bords est également nécessaire au calcul.

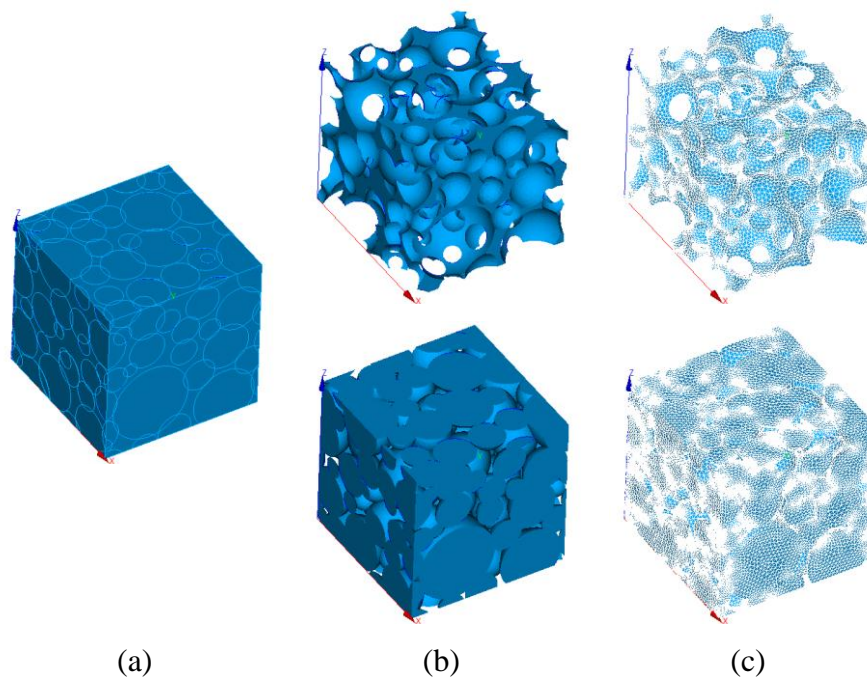


Figure V.9 : Exemple d’un (a) VER de forme cubique de coté 5 mm et de porosité égale à 74,5 %, (b) de ses deux groupes correspondant d’une part à la porosité et d’autre part à la matrice solide et (c) ces ensembles maillés

Le maillage étant une source d’erreurs s’il n’est pas assez fin, mais augmentant le temps de calcul dans le cas contraire, une étude de convergence utilisant la procédure de détermination du λ_s sera menée pour les porosités les plus élevées utilisées, en fonction de la finesse du maillage.

IV. Calcul thermique 3D

1. Homogénéisation et équations mathématiques

D'un point de vue numérique, il serait trop difficile de simuler la structure entière utilisée pour la mesure de la conductivité. De plus, le problème de la porosité est multi-échelle et nécessite à une échelle considérée de prendre en compte uniquement les caractéristiques observables à ce niveau (Figure V.2). L'utilisation d'une méthode d'homogénéisation (Chapitre I.V.4) est donc justifiée. Pour l'application de cette méthode, un VER associé au matériau sera construit à partir de la méthode de construction exposée au Chapitre IV.III. De plus, ce VER cubique de 5mm de côté sera considéré homogène dans les trois directions. La structure étant tout de même complexe, les conditions aux limites seront un gradient de température homogène au contour. Le contact thermique entre la géométrie représentant le squelette solide et celle représentant l'air est considéré parfait et de résistance thermique nulle.

A. Principe et application mathématique au transfert thermique par conduction

Dans le cadre de cette étude traitant des pores de l'ordre du millimètre et à température ambiante, la convection et le rayonnement sont négligés (Chapitre I.II.3.b).

Le VER de volume V est défini comme représentatif du milieu hétérogène si une sollicitation thermique sur celui-ci est sensiblement représentative de la sollicitation sur le matériau réel. Il constitue donc un volume dit homogène de comportement global équivalent au matériau réel de telle sorte que ce volume fictif donne, face à une telle sollicitation, une énergie macroscopique stockée par le matériau qui soit la moyenne des énergies microscopiques qui seraient calculées sur la structure réelle.

a) Homogénéisation et relations mathématiques

Pour la notation, un tenseur \vec{T} sera souligné autant de fois que son ordre. Si il est d'ordre 1 il sera donc noté \underline{T} . T_{ij} sera la composante du tenseur d'indice i, j .

Pour un VER de volume V , par analogie avec la mécanique [4], la pseudo énergie thermique W_t (ou énergie microscopique moyenne) emmagasinée dans ce volume sous une sollicitation thermique est calculée par intégration sur ce dernier selon l'équation V-8 :

$$W_t = \frac{1}{2V} \int_V (\underline{q} \cdot \underline{grad}(T)) dV = \frac{1}{2} \langle \underline{q} \cdot \underline{grad}(T) \rangle_V \quad \text{Equation.V-8}$$

Avec \underline{q} le vecteur densité de flux de chaleur et $\underline{grad}(T)$ le vecteur gradient de température.

Le logiciel Code_Aster donne directement la valeur de W_t suite au calcul par éléments finis. Le lemme de Hill-Mandel [5] relie les grandeurs macroscopiques et microscopiques par l'équation V-9 :

$$\langle \underline{q} \cdot \underline{grad}(T) \rangle_V = \langle \underline{q} \rangle_V \cdot \langle \underline{grad}(T) \rangle_V \quad \text{Equation.V-9}$$

Puis de la même façon sur l'expression de $\langle \underline{q} \rangle_V$ issue de la loi de Fourier (Chapitre I.II.3.a) :

$$\langle \underline{q} \rangle_V = \langle \underline{grad}(T) \cdot \underline{K} \rangle_V = \langle \underline{grad}(T) \rangle_V \cdot \langle \underline{K} \rangle_V \quad \text{Equation.V-10}$$

Avec \underline{K} la matrice de la conductivité thermique (équation V-11) :

$$\underline{K} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{12} & K_{22} & K_{23} \\ K_{13} & K_{23} & K_{33} \end{pmatrix} \quad \text{Equation.V-11}$$

L'énergie macroscopique du matériau hétérogène correspond ainsi à la moyenne de l'énergie microscopique du VER et peut être exprimée sous la forme de l'équation V-12 pour une expression de $\underline{grad}(T)$ donnée à l'équation V-13 :

$$2W_t = K_{11} gradT_1^2 + K_{22} gradT_2^2 + K_{33} gradT_3^2 + K_{12} gradT_1 gradT_2 + K_{13} gradT_1 gradT_3 + K_{23} gradT_2 gradT_3 \quad \text{Equation.V-12}$$

$$\underline{grad}(T) = (gradT_1 \quad gradT_2 \quad gradT_3)^t \quad \text{Equation.V-13}$$

Différents cas de chargement permettent de calculer les composantes de la matrice de conductivité thermique.

b) Conditions aux limites et détermination des composantes du tenseur de conductivité thermique

Les conditions de températures aux limites sont imposées sous la forme :

$$T = \underline{grad}(T) \cdot \underline{OM} \quad \text{Equation.V-14}$$

Avec \underline{OM} le vecteur position correspondant aux coordonnées des nœuds appartenant aux bords du VER.

En tout, six cas de chargement sont nécessaires à la détermination des composantes de \underline{K} . Ces cas peuvent être divisés en deux types :

- les chargements simples servant aux calculs des composantes diagonales K_{ii} ,

- puis les autres cas de chargement pour le calcul des K_{ij} ($i \neq j$), nécessitant la connaissance des K_{ii}

Pour le premier type de chargement, la détermination d'une composante K_{ii} pour i fixe passe par l'application de la température sur chaque nœud appartenant aux faces du VER de sorte à créer un gradient thermique constant de valeur $gradT_i$ et de direction x_i . La valeur de K_{ii} est ensuite calculée grâce à l'équation V-15. La Figure V.10a illustre le cas du calcul de K_{11} pour $i=1$.

$$K_{ii} = \frac{2W_t}{gradT_i^2} \quad \text{Equation.V-15}$$

Pour le deuxième type de chargement et le calcul des K_{ij} ($i \neq j$), une différence de température est appliquée entre deux nœuds opposés mais cette fois ci pour les deux directions x_i et x_j . La Figure V.10b illustre le cas du calcul de K_{12} pour l'application simultanée des gradients $gradT_1$ et $gradT_2$ respectivement dans les directions x_1 et x_2 . L'équation V-16 correspond à ce chargement et donne l'expression pour le calcul de K_{12} :

$$K_{12} = \frac{2W_t - K_{11}gradT_1^2 - K_{22}gradT_2^2}{2gradT_1gradT_2} \quad \text{Equation.V-16}$$

Sur le même principe et avec les gradients de températures dans les directions adéquates les coefficients K_{13} et K_{23} ont les mêmes expressions par simple permutation circulaire des indices i et j .

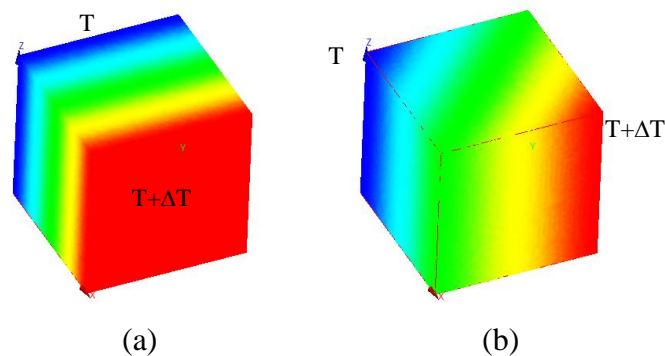


Figure V.10 : Cas de chargement pour la détermination de (a) K_{11} et (b) K_{12}

B. Adimensionnement des équations

Un coefficient noté COEFF est appliqué comme multiplicateur commun des unités de construction des trois directions (x, y, z) de l'espace (équation V-17). Cette opération permet de régler certains problèmes de maillage rencontrés.

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = COEFF * \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Equation.V-17

L'application de ce coefficient ne modifie pas les équations en régime stationnaire utilisées dans la démarche d'homogénéisation pour retrouver une valeur de λ_s . Sa valeur n'est pas affectée car les termes s'annulent au sein de l'expression de la pseudo énergie avec le terme $1/V$. En revanche lors de l'application de la méthode des éléments finis à l'équation de la chaleur, le nouveau flux thermique est égal à l'ancien divisé par COEFF.

V. Résultats

Les résultats numériques sont basés sur la construction du VER d'un échantillon étudié au Chapitre IV : l'échantillon A de nomenclature $5_{1,5}K.F_2^{70}$. Les données expérimentales relatives à cet échantillon seront rappelées puis la valeur du λ_s sera calculée en deux étapes correspondant à chaque échelle de pores.

1. Données expérimentales de l'échantillon A

a) Résultats de tomographie X

Une des tranches parallélépipédiques à base carrée et de 2,5 mm d'épaisseur, utilisée pour la mesure de conductivité thermique est analysée par tomographie X au laboratoire Hydrasa¹. Des images 2D de l'échantillon (Figure V.11a) correspondant à des plans de coupes perpendiculairement au flux thermique imposé sont obtenues tous les 64 μm , valeur de la résolution des voxels de la machine. Une reconstruction simple du volume est faite avec le logiciel ImageJ (Figure V.11b). Malheureusement, sur cette reconstruction, il est visible que les pores peuvent traverser l'échantillon de part en part ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Il s'agit virtuellement d'une perte de matière au niveau des parois entre pores soit lors du traitement d'images soit dû à la résolution insuffisante du tomographe. Plusieurs traitements d'images avec seuillages différents n'ont pas résolu cet aspect. De plus, les observations en microscopie au niveau des cols entre deux pores voisins connectés ou non sont en faveur de la seconde hypothèse (Figure V.12), puisqu'il existe bien des parois fines d'épaisseurs inférieures à 64 μm .

¹ Stephen Hedan/ Arnaud Germaneau, UMR CNRS 6269 HYDRASA, SFA – Université de Poitiers, Bâtiment B35, 40 av. du Recteur pineau, 86022 POITIERS Cedex, FRANCE

Ceci donne une information sur le paramètre E_{\min} à savoir : $E_{\min} < 64 \mu\text{m}$, puisque dans le cas de pores séparés par une paroi (milieu de la Figure V.11b) la reconstruction de cette paroi n'a pas été possible. Toutefois, la valeur de E_{\min} n'est pas déterminable par des images 2D car il n'est pas possible de savoir si une paroi appartient à deux pores séparés ou connectés. Enfin, une seule orientation est utilisée ici pour reconstruire le volume et il est montré dans la littérature que pour des pores sphériques très proches ou connectés, la reconstruction est incomplète au niveau des jonctions sans prise en compte de plusieurs orientations [6 - 7]. L'information sur E_{\min} est accessible par tomographie multidirectionnelle avec résolution suffisamment élevée par exemple. Dans le cas de l'étude, sa valeur sera fixée à 40 - 50 μm .

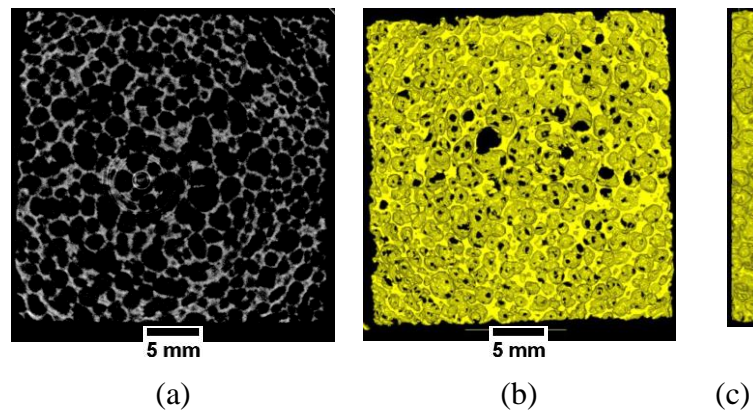


Figure V.11 : Exemple (a) d'image issue de la tomographie X (résolution 64 μm) et vues de la reconstruction à partir de la série d'images tomographiques sous ImageJ (b) perpendiculairement et (c) parallèlement au flux thermique imposé

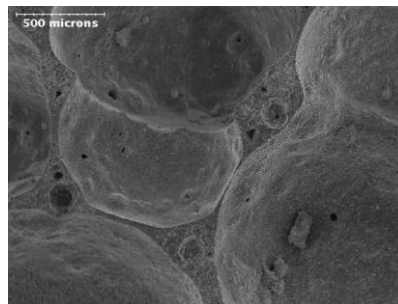


Figure V.12 : Photographie MEB montrant la finesse des cols entre deux pores voisins

La série d'images 2D, une fois traitée, permet de vérifier l'homogénéité de l'échantillon mais également d'obtenir les distributions granulométriques 2D des pores comparativement à celles obtenues par microscopie et analyse d'images. Grâce à cette série de coupes virtuelles, difficiles à obtenir expérimentalement dans le cas des matériaux étudiés, il est possible par les relations stéréologiques de remonter à une distribution 3D, en respectant l'hypothèse que les pores sont parfaitement sphériques.

Cette distribution 3D peut être améliorée par correction itérative des VER de telle façon que leur coupe 2D soit la plus fidèle possible à la coupe 2D expérimentale [8]. Néanmoins cette démarche, tout à fait envisageable, n'a pas été effectuée et seule une comparaison des informations $2D_{VER}-2D_{microscopie}$ a été réalisée sous forme de constat. La correction de la distribution 3D de cette manière peut faire l'objet d'une démarche d'optimisation.

b) Comparaison avec la microscopie

Les analyses faites dans le Chapitre IV ont montré que cet échantillon possédait au moins deux populations de pores distinctes. La Figure V.13 compare les distributions 2D en tailles des pores ainsi que les valeurs de Γ_v obtenues par microscopie et par tomographie pour 3 hauteurs relatives de 25, 50 et 75% dans le sens de l'épaisseur. Les résolutions étant différentes entre les deux méthodes, les données sont comparées sur la base commune d'un diamètre minimum de 100 μm .

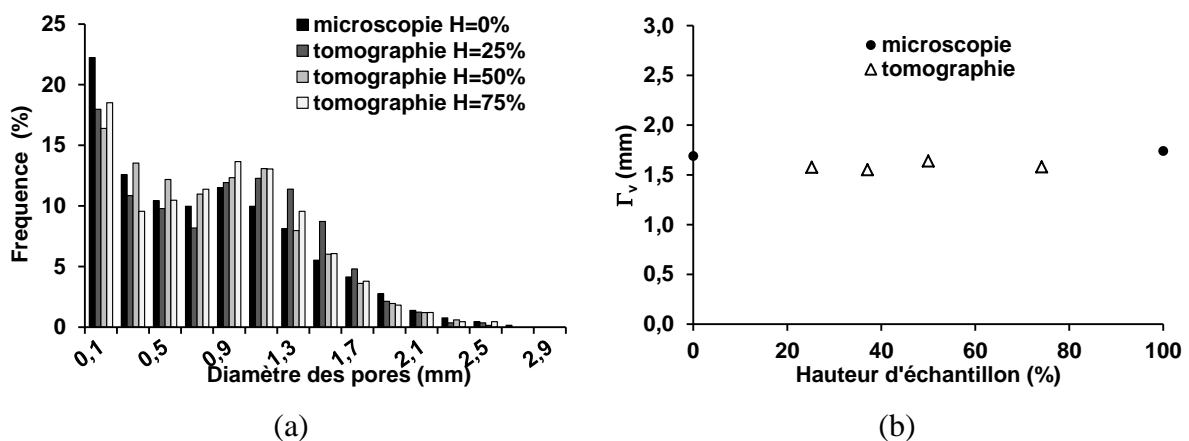


Figure V.13 : (a) distribution 2D et (b) valeur de Γ_v obtenues par microscopie et par tomographie pour différentes hauteurs d'échantillons

Les données 2D extraites de la microscopie sont en accord avec celles issues de la tomographie au cœur de l'échantillon. Les distributions en tailles des pores possèdent les mêmes allures et les valeurs des Γ_v sont très proches, même si la microscopie surévalue légèrement cette dernière du fait de pores de tailles plus élevées détectés. Une résolution de 64 μm est insuffisante pour reconstruire proprement le volume pour le réseau 1 du fait de l'épaisseur plus fine des parois.

2. Finesse du maillage et convergence sur la valeur de λ_s

Une étude de convergence vers une valeur de λ_{s_1} par utilisation de la méthode inverse de calcul par homogénéisation est effectuée en fonction de la densité de maillage. Les calculs ont été effectués sur des VER cubique de 5 mm de côté ayant des taux de porosités extrêmes pour le réseau 1 de l'échantillon A, à savoir 78 %, et une conductivité thermique effective de $\lambda_{\text{eff}}=0,137 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les paramètres de maillage qui régulent le nombre d'éléments de l'algorithme NETGEN_1D_2D_3D sont un nombre de segments aux bords et une valeur de finesse comprise entre 0 et 4. La Figure V.14a donne le nombre d'éléments créés dans le volume selon la finesse et le nombre de segments. Il est clair que le paramètre de finesse est très influent. La Figure V.14b montre la valeur de λ_{s_1} calculée en fonction du nombre d'éléments de maillage présents dans le volume. Il est visible que la valeur de λ_{s_1} converge pour 700 000 éléments de maillages c'est-à-dire une densité de 5500 éléments/ mm^3 . Cette densité correspond à une finesse de 2/4 dans le logiciel et un minimum de 40 segments dans le cas d'un taux de porosité de 78 %.

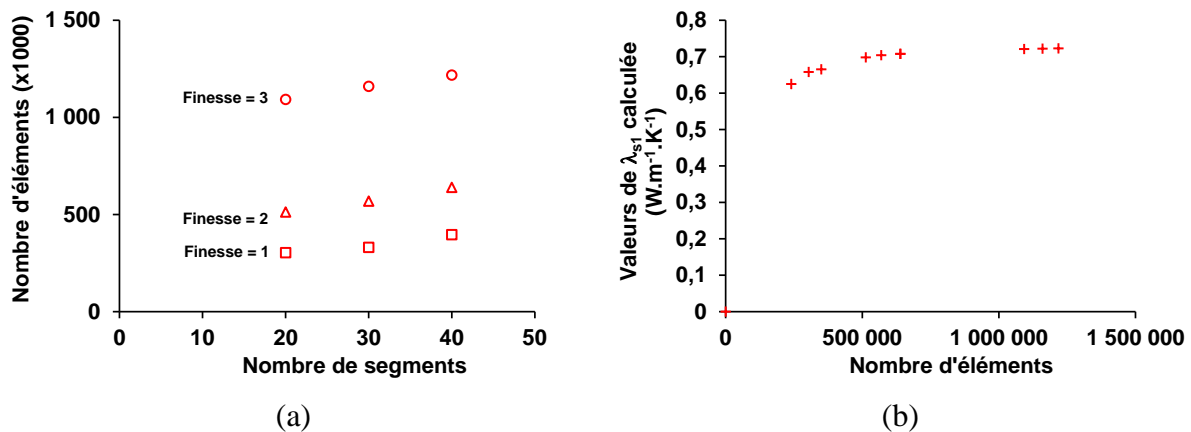


Figure V.14 : (a) Nombre d'éléments de maillage suivant le nombre de segments et la finesse (b) valeurs de λ_{s_1} calculées selon la densité du maillage pour un VER cubique de coté 5 mm, de taux de porosité de 78 % et de paramètres ($\lambda_{\text{eff}}=0,137 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p=0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

L'étude de convergence de la valeur de λ_s sur un VER de mousse, en fonction de la densité du maillage, a montré qu'une finesse de 2 sur 4 dans le logiciel Salome est suffisante pour un nombre de segments aux bords de 40 au minimum.

3. Calcul de la pseudo-conductivité thermique du premier réseau de pores :

L'objectif est de trouver la valeur de conductivité thermique du pseudo squelette solide de l'échantillon A, λ_{s_1} , tel qu'il a été défini au Chapitre IV à savoir un réseau de pores de diamètres $D_{limite} > 300 \pm 100 \mu\text{m}$ et représentant un taux de porosité de 72,8 % du volume global.

Pour ce faire, différents VER de porosités variables sont créés à partir de la distribution 3D en taille des pores et des variations des paramètres I_{max} , E_{min} , E_{max} .

Un calcul inverse de λ_{s_1} est effectué pour chacun des VER et pour une même conductivité thermique expérimentale de consigne égale à $\lambda_{eff} = 0,137 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La conductivité thermique des pores est fixée à $\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La Figure V.15 présente les résultats de calcul des λ_{s_1} pour une gamme de VER de porosités comprises entre 67 et 78 %, construits pour $D_{limite} = 0,3 \text{ mm}$. Quatre valeurs (L_{11} , L_{22} , L_{33} , L_{moyen}) sont présentes par VER, correspondant chacune à une valeur de λ_{s_1} issue d'un calcul :

- soit réglée sur l'une des composantes diagonale K_{ii} du tenseur de conductivité thermique de comportement global (valeur notée L_{ii}),
- soit issue d'un calcul réglé par rapport à la valeur moyenne de ces dernières (valeur notée L_{moyen}).

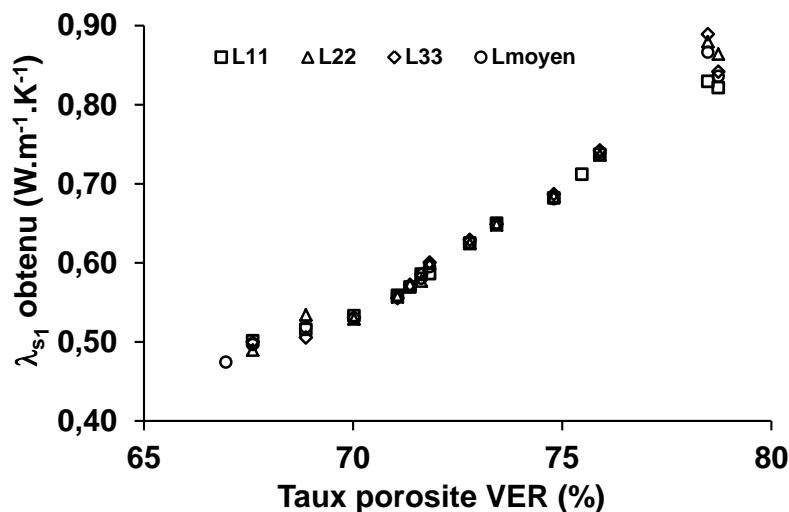


Figure V.15 : Valeurs de λ_{s_1} du premier réseau de pores de diamètre supérieur à $D_{limite} = 0,3 \text{ mm}$ en fonction du taux de porosité du VER créé et pour les valeurs de calculs $\lambda_{eff} = 0,137 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Pour des taux avoisinant les 78 %, il peut y avoir différents VER de taux de porosité très proches mais ayant des valeurs de λ_{s_1} dispersées, car les conditions d'homogénéités nécessaires à la

procédure d'homogénéisation ne sont plus respectées. En revanche en dessous de ces taux, ces conditions sont respectées et les résultats semblent plus cohérents.

En suivant la démarche du Chapitre IV, le taux de porosité du premier réseau de pores est évalué à $72,8 \pm 0,8\%$ si le diamètre limite est de 0,3 mm. Grâce à cette série de points il est possible d'avoir une valeur de λ_{s_1} nominale égale à $0,624 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ comprise dans l'intervalle $[0,595-0,655] \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Pour obtenir les taux de porosité proches de 72,8 %, le paramètre I_{max} est alors égal à 35 %, E_{max} est compris entre 100 et 150 μm . Ce paramètre pourrait être vérifié encore une fois par tomographie avec la résolution suffisante.

Dans le cas d'une séparation à $D=0,4 \text{ mm}$, le taux de porosité donné par la microscopie dans le Chapitre IV pour le premier réseau de pores est de $71,8 \pm 0,8\%$ ce qui correspond à un λ_{s_1} compris entre $0,610 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $0,670 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ avec comme valeur nominale $0,645 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, valeur très proche de celle obtenue pour $D_{\text{limite}}=0,3 \text{ mm}$.

4. Prise en compte du second réseau de pores et calcul du λ_s

A partir des valeurs de λ_{s_1} et en prenant en compte le second réseau de pores, il est possible d'approximer une valeur de λ_s du squelette analytiquement et numériquement. Dans le Chapitre IV le taux de porosité du réseau secondaire de pores a été estimé :

- directement par microscopie 2D et extrapolation 3D, la valeur obtenue est notée $x_{p_{2,\text{micro}}}$
- en retranchant le taux de porosité du réseau 1, x_{p_1} , au taux de porosité total $x_{p_{\text{pycno}}}$ obtenu à partir de la mesure de masse volumique au pycnomètre à hélium sur poudre dense. Sa valeur sera notée $x_{p_{2,\text{pycno}}}$

La détermination du λ_s doit se faire pour ces deux valeurs qui seront désignées de valeurs « micro » pour celles issues de la microscopie et de « pycno » pour celles issues de la mesure de densité. Par la suite, le taux de porosité du réseau 2 au sein du pseudo squelette solide du réseau 1 est noté $x_{p_{2,\text{micro}/1}}$ lorsqu'il est déterminé par microscopie et noté $x_{p_{2,\text{pycno}/1}}$ lorsqu'il est déterminé par masse volumique.

Dans le cas de l'échantillon A, les valeurs trouvées sont : $D_{\text{limite}}=0,3\text{mm}$, $x_{p_1}=72,8 \pm 0,8\%$, $x_{p_{2,\text{micro}/1}}=31 \pm 2 \%$ et $x_{p_{2,\text{pycno}/1}}=37 \pm 2 \%$. Il est important de noter que $x_{p_{2,\text{micro}/1}}$ est fixe quel que soit x_{p_1} appartenant à son domaine de variation alors que $x_{p_{2,\text{pycno}/1}}$ doit être recalculé en fonction du x_{p_1} choisi.

Analytiquement, les limites du taux de porosité du réseau 2 au sein du pseudo squelette du réseau 1, variant entre 29 % et 39 %, se rapprochent des hypothèses de Maxwell et Landauer. C'est donc à partir des formules inverses IV-6 et IV-7 du Chapitre IV que le λ_s sera calculé avec les

consignes $\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{s_1}$ et le taux de porosité approprié pour $x_{p_2/1}$. Numériquement, différentes configurations simples de VER du réseau 2 de type cubique simple (CS), cubique centré (CC) ou cubique face centré (CFC) sont construites avec les taux de porosité $x_{p_2/1}$. Ces VER sont construits pour des pores sphériques non connectés, comme l'indique la microstructure observée, avec un diamètre de l'ordre de 20-30 μm soit un facteur de 10 à 15 entre la taille du pore de plus petite taille du VER du réseau 1 et celle du VER du réseau 2, et un rapport de 100 entre les tailles des VER des deux échelles. Un calcul inverse est effectué avec les mêmes variables que pour la démarche analytique simplement en considérant une conductivité thermique du VER λ_{eff} égale à λ_{s_1} . La Figure V.16 présente les résultats analytiques et numériques dans le cas où $D_{\text{limite}} = 0,3 \text{ mm}$ et pour les taux de porosité du réseau 2 issus de la microscopie $x_{p_2.\text{micro}/1}$ ou du pycnomètre $x_{p_2.\text{pycno}/1}$. Ces résultats sont représentés en fonction du taux de porosité du réseau 1, x_{p_1} , qui implicitement fait varier $x_{p_2.\text{pycno}/1}$. Seul le cas d'une géométrie CS est représenté car les résultats sont très proches pour les trois géométries choisies. Le Tableau V.1 donne les détails des données de calcul issus de la microscopie ou du pycnomètre à hélium, ainsi que les résultats de simulation pour $\lambda_{\text{eff}} = 0,137 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

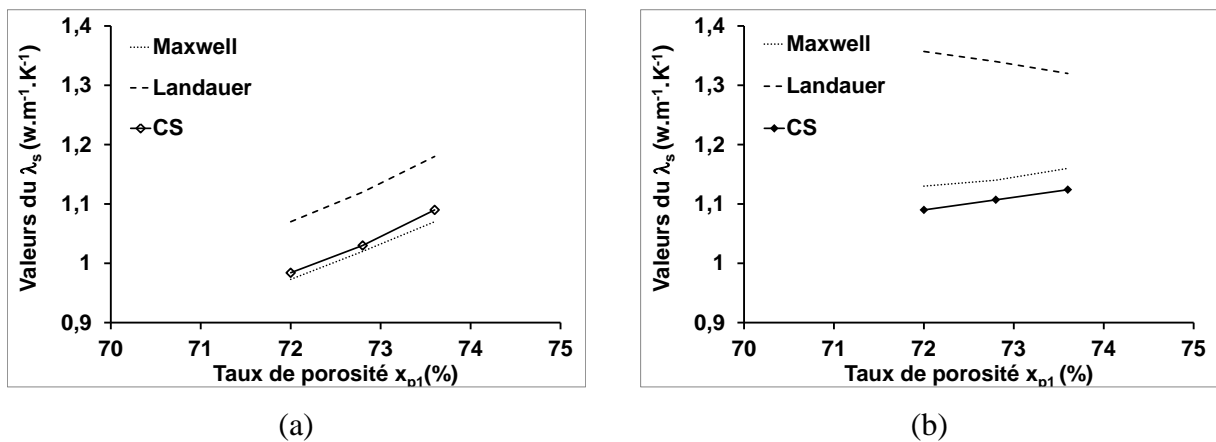


Figure V.16 : Valeurs moyennes de λ_s calculées analytiquement avec les modèles de Maxwell ou Landauer ainsi que numériquement à partir d'une géométrie de type CS pour une séparation des réseaux à $D_{\text{limite}} = 0,3 \text{ mm}$ et pour les valeurs de x_{p_2} correspondant à une estimation (a) par microscopie pour $x_{p_2.\text{micro}/1} = 31\%$ ou (b) par pycnomètre pour $x_{p_2.\text{pycno}/1}$

Tableau V.1 : Données issues de la microscopie ou issues du pycnomètre à hélium et résultats de simulation pour l'échantillon A avec $D_{\text{limite}}=0,3$ mm et une géométrie de réseau 2 de type CS. ($\lambda_{\text{eff}}=0,137 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p=0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

	x_{p1}		λ_{s1}	x_{p2}	λ_{s2}	x_p
		(%)	($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	(%)	($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ¹	(%)
microscopie	haute	73,6	0,655	31	1,09	81,8
	nominale	72,8	0,624		1,03	81,2
	basse	72	0,595		0,985	80,7
pycnomètre	haute	73,6	0,655	35	1,124	82,9
	nominale	72,8	0,624	37	1,107	82,9
	basse	72	0,595	39	1,09	82,9

La valeur du λ_s de la **Figure V.16a** est comprise entre 0,985 et 1,09 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur ne prend pas en compte toute la porosité. En effet la somme des taux de porosité primaire et secondaire déterminée par microscopie ne donne pas la valeur du taux de porosité total, déterminé par calcul à partir de la valeur de masse volumique du produit assimilé comme dense. Il se peut donc que cette valeur de λ_s soit plus élevée. Elle est cependant comprise entre les estimations de Landauer et Maxwell pour un même taux de porosité secondaire.

En revanche, les données issues de la **Figure V.16b** donnent une valeur de λ_s en attribuant au réseau 2 l'intégralité de la porosité complémentaire à celle du réseau 1. Cette valeur est donc supérieure et comprise entre 1,09 et 1,125 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cependant cette valeur n'est pas comprise entre les limites de Landauer et de Maxwell.

Néanmoins les valeurs de λ_s calculées sont en accord avec celles données dans la littérature pour un géopolymère pur [9], variant entre 0,95 et 1,20 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ selon le type de cation utilisé. Dans le cas d'un géopolymère de type potassium, comme pour les mousses utilisées ici, cette valeur est comprise entre 0,95 et 1,05 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ suivant le rapport Si/Al allant de 1,15 à 2,15. Duxson précise que la valeur de λ_s de ses géopolymères est stable quel que soit le rapport Si/Al dans cette gamme. Néanmoins la variation semble tout de même significative avec une tendance décroissante lorsque le rapport Si/Al augmente. Le rapport Si/Al des mousses étudiées dans cette thèse étant de 3,7, il est possible d'extrapoler l'hypothèse de Duxson. Les valeurs issues de la microscopie sont dans l'intervalle fourni par l'auteur. Dans le cas où il s'agit du taux issu de la pycnométrie, les valeurs obtenues sont légèrement au-dessus de cet intervalle. Dans l'hypothèse où une faible décroissance de la valeur de λ_s est prise en compte avec l'augmentation du rapport Si/Al, il est possible que l'intervalle de Duxson soit légèrement modifié à 0,9-1,0 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour

un squelette géopolymérique potassium de rapport Si/Al égal à 3,7. Il est difficile de discuter de la conductivité du squelette solide de la mousse vis-à-vis de sa composition qui en réalité n'est constituée que pour moitié de géopolymère (48,6%) (Chapitre I.III.4.d).

VI. Conclusion

La simulation est un outil très utile mais dont la précision dépend de la fidélité de la géométrie de calcul vis-à-vis du matériau réel et de la validité du ou des modèles mathématiques utilisés pour l'étude d'un phénomène.

Dans le cas de matériaux hétérogènes, la difficulté repose sur la capacité à reconstruire un volume proche du matériau réel. Dans le cas des mousses réalisées, ayant des porosités sphériques fortement connectées à plusieurs tailles de pores, un modèle de reconstruction simple a été proposé. Il tient compte d'une échelle de pores donnée et permet au travers d'un calcul par éléments finis couplé à une méthode d'homogénéisation de remonter, via une méthode inverse, à une valeur de squelette solide de ce VER à partir d'une conductivité thermique effective imposée. Les résultats d'évaluation de λ_s en deux étapes correspondant à deux réseaux de pores donnent une valeur comprise entre **0,98 et 1,12 W.m⁻¹.K⁻¹** ce qui est en accord avec la littérature donnant une gamme de 0,95-1,05 W.m⁻¹.K⁻¹ pour un géopolymère à base de potassium de rapport Si/Al différent (1,15 à 2,15 pour la littérature contre 3,7 pour les mousses de l'étude). Cependant la comparaison est justifiée du fait que les valeurs de conductivité varient peu avec la modification du rapport Si/Al dans l'intervalle 1,15-2,15.

Ce VER peut toutefois être optimisé via l'introduction de fonctions de corrélations issues de l'imagerie 2D. La reconstruction du volume directement à partir des données de tomographie nécessite une meilleure résolution de l'appareil mais cette démarche peut également être envisagée.

L'étude n'a pas été prolongée aux autres échantillons pour vérifier si la valeur de λ_s est susceptible de varier, soit par erreur du modèle, soit par changement réel et important de celle-ci en fonction des conditions thermiques imposées pour l'obtention de différents taux de porosité. Cette deuxième hypothèse est cela dit fort peu probable compte tenu de l'adéquation des points expérimentaux avec les modèles numériques

Enfin, une validation du modèle n'a pu être faite avec des matériaux proposant les mêmes types de porosités mais de conductivité du squelette solide connue. Cette démarche pourrait être applicable à une composition de géopolymère moins complexe avec introduction de gaz in situ.

Références bibliographiques du Chapitre V

- [1] J. Davidovits, *Geopolymers : inorganic polymeric new materials*, Journal of thermal analysis, **37**, 1633-1656, 1991.
 - [2] E. Prud'homme, *Rôle du Cation Alcalin et des Renforts Minéraux et Végétaux sur les Mécanismes de Formation de Géopolymères Poreux ou Denses*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2011.
 - [3] S. Margenov, N. Kosturski, *MIC (0) preconditioning of 3D FEM problems on unstructured grids : Conforming and non-conforming elements*, Journal of Computational and Applied Mathematics **226** (2), 2009, pp. 288-297.
 - [4] A. Alzina, *Comportement thermomécanique d'éléments de structures composites en milieu cryogénique*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2005.
 - [5] M. Bornert, T. Bretheau, P. Gilormini, *Homogénéisation en mécanique des matériaux 1 : Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques*, Hermès Sciences Public., 2001.
 - [6] I. F. McDonald, H. Q. Zhao, M. J. Kwiecien, *Analysis of the Approaches to 3-D Reconstruction of Porous Media*, Journal of Colloid And Interface Science **173** (1), 1995, pp.245-248.
 - [7] M. J. Kwiecien, I. F. McDonald, F. A. L. Dullien, *Three-dimensional reconstruction of porous media from serial section data*, Journal of Microscopy **159** (3), 1990, pp.343-359.
 - [8] M. Baniassadi, B. Mortazavi, H. Amani Hamedani, H. Garmestani, S. Ahzi, M. Fathi-Torbaghan, D. Ruch, M. Khaleel, *Three-dimensional reconstruction and homogenization of heterogeneous materials using statistical correlation functions and FEM*, Computational Materials Science **51**, 2012, pp.373-379.
 - [9] P. Duxson, G. C. Luckey, J. S. J. Van Deventer, *Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity*, Industrial and Engineering Chemistry Research **45** (23), 2006, pp. 7781-7788.
-

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire avait pour objectif de contrôler la porosité d'une mousse géopolymère synthétisée à température modérée afin de prédire sa conductivité thermique par des modèles analytiques puis par une méthode numérique.

La première partie relative à la synthèse de mousses de type géopolymère a été consacrée à l'identification des paramètres clés contrôlant le réseau poreux, dont la taille des pores est inversement proportionnelle à celle de la masse volumique. Il a été montré que l'augmentation de la température de synthèse entraînait une meilleure réactivité permettant de diminuer le temps de consolidation des mousses. Cependant, dans ce cas la répartition poreuse étant hétérogène, une température comprise entre 45°C et 55°C semble pertinente pour assurer un contrôle adéquat. Un point complémentaire est l'utilisation de cycle de température qui a permis de stabiliser la distribution poreuse. Quel que soit le paramètre considéré, il y a toujours compétition entre les réactions de polycondensation et la formation d'hydrogène. D'autres paramètres, tels que la quantité de matière, la taille du moule, le cation alcalin conditionnent également la porosité. La répartition poreuse étant liée à l'expansion volumique, les études à différentes températures ont permis d'établir une loi de comportement $E_v = \exp(K(T)) * t^{C(T)}$, avec $K(T)$ et $C(T)$ exprimables en fonction de la température, et de déterminer des énergies de formation. De plus, il a été montré que la formation de cette mousse géopolymère nécessite la même énergie d'activation, pour une même quantité de matière, quel que soit le diamètre utilisé pour le moule. Il est donc possible de contrôler ce type de matériau et d'en faire un matériau à porosité multi-échelle.

La seconde partie a été focalisée sur les mesures des conductivités thermiques d'échantillons de différentes mousses jugées homogènes. Les résultats sont comparés à plusieurs modèles analytiques de prédiction de la conductivité thermique d'un matériau poreux. Ces modèles, issus de la littérature, ont été sélectionnés en corrélant leur domaine de validité avec des observations de la microstructure. La gamme d'échantillons étudiés, de répartition poreuse étendue (65-85 %) a permis d'identifier une gamme de conductivité comprise entre 0,12 et 0,35 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Les différentes analyses d'images ont corroboré le caractère multi-échelle de la taille des pores à savoir du millimètre au nanomètre. Par ailleurs, il a également été constaté des formes sphériques et elliptiques des pores dépendant du procédé de synthèse. De plus, les données issues des analyses d'images menant aux taux de porosité surfaciques ont été extrapolées au à la dimension 3D grâce aux hypothèses de RUSS. Ces taux ont été comparés à ceux calculés à partir de leurs masses volumiques. Ces observations ont permis d'identifier les

différentes familles de pores pour chaque échantillon et de pouvoir les corréler aux mesures de conductivité thermique.

Les différentes mesures de conductivité ont mis en évidence que la valeur de conductivité thermique dépend de la reproductibilité des mousses, de la qualité d'échantillonnage et non de l'appareillage. De plus, les mesures ont été validées par deux techniques à savoir le fluxmètre et le fil chaud. Les modèles analytiques appliqués sans prendre en compte la géométrie des pores permettent de donner une valeur du λ_s comprise entre 0,95 et 3,20 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ non satisfaisante. Le choix d'autres modèles plus complexes, prenant en compte le caractère cellulaire et la géométrie des pores (modèles de Progelhof ou encore Schulz), a permis d'estimer une valeur de λ_s de 1,20 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le modèle de Rayleigh, valable pour des pores cylindriques, a donné une valeur maximale de λ_s de 1,35 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des échantillons à porosité elliptique orientée. Enfin une méthode analytique multi-échelles a également réduit l'étendue de l'intervalle de λ_s à la gamme 1,10 - 1,45 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ce domaine aurait pu être restreint dans le cas où la séparation des échelles de pores aurait été plus marquée.

Dans une dernière partie, un modèle numérique, basé sur un couplage d'une méthode d'homogénéisation au modèle de calcul par éléments finis, a été utilisé. Ce modèle permet de prédire plus finement la conductivité thermique du squelette solide de la mousse la plus poreuse (Echantillon A de nomenclature ${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{70}$) en prenant en compte un VER du matériau. Les résultats de cette modélisation ont permis de réduire significativement l'écart entre les bornes de λ_s et estiment sa valeur entre 0,98 et 1,12 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les perspectives de ce travail concernent à la fois l'élaboration et la caractérisation des matériaux ainsi que la partie sur la simulation numérique.

Concernant, la synthèse, des études de rhéologiques auraient peut-être permis de mettre en évidence les interactions entre le fluide polymérique et les bulles de gaz. Pour mettre en exergue ces dernières, un changement du procédé incluant les matières premières ainsi que les conditions atmosphériques entraînerait des changements de taux de porosité.

Dans le domaine de la simulation numérique, la prochaine étape devrait être la validation des hypothèses émises et les démarches de construction de VER et d'homogénéisation. L'homogénéité des propriétés thermiques du squelette solide doit être vérifiée à l'échelle considérée. Il serait aussi intéressant de synthétiser selon le même procédé, un matériau de conductivité λ_s connue et homogène. Une autre possibilité serait d'améliorer le VER à partir d'informations complémentaires sur la structure poreuse. Pour finir, une reconstruction à partir à

la fois de fonctions statistiques morphologiques et de méthodes d'optimisation est envisageable. L'idéal serait de simuler le procédé de formation.

DOCUMENTS ANNEXES

ANNEXE 1 : LES VIBRATIONS DU RESEAU ET LA NOTION DE PHONON

VIBRATION DU RESEAU

Dans le cas idéal d'un cristal solide céramique, chaque atome possède une position d'équilibre théorique. Tout mouvement d'un atome entraîne nécessairement un mouvement couplé avec ses voisins du fait des liaisons covalentes les reliant. Lorsque les atomes sont excités thermiquement, ils vibrent autour de leur position d'équilibre tel un système d'oscillateurs reliés entre eux. Après excitation, tout système oscillatoire comporte des modes normaux correspondant à des fréquences de réponse. Une excitation thermique peut donc être assimilable à des ondes élastiques qui se propagent de façon propre à chaque réseau et possèdera pour chaque mode normal une direction \vec{k} appelé vecteur d'onde de norme k décrivant l'amplitude de déplacement des atomes ($k=2\pi/\lambda$, λ longueur d'onde) et une fréquence particulière ν de pulsation ω . Dans le cas d'un milieu non dispersif la relation entre la vitesse de propagation de l'onde et k est donnée par $v=\omega/k$. Un aspect important réside sur la valeur de la longueur d'onde vis-à-vis de la distance entre atomes a :

- pour $\lambda \gg a$ le milieu peut être considéré comme un continuum. Les vibrations du réseau sont assimilées à des ondes acoustiques au sein du cristal. Pour ce type de vibration $\omega = v_{\text{son}} * k$, où v_{son} est la vitesse du son dans le cristal

- pour $\lambda \ll a$ (infrarouge), les vibrations sont assimilées à des ondes optiques. Ce type de vibration n'intervient qu'en présence d'atomes différents ou plusieurs atomes par maille. Par direction de propagation d'onde il existe deux modes transverses et un mode longitudinal de vibration par atome. Dans le cas d'un cristal cubique possédant un seul type d'atome par maille, en simplifiant à une dimension, on considère la chaîne d'atomes équidistants puis une vibration induisant le déplacement d'un atome par rapport à sa position d'équilibre entraînant une propagation aux atomes voisins de telle sorte que celle-ci soit considérée comme celle d'une onde plane dans la direction de l'alignement. Pour une fréquence fixe donnée, il existe donc plusieurs valeurs de k respectant une relation de dispersion issue du postulat fondamental de la dynamique, de la loi de Hooke et de la simplification de l'influence aux atomes les plus proches de l'atome sollicité :

$$\omega^2 = \frac{4C}{M} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad \text{Equation.1-1}$$

M la masse d'un atome, C la constante de rappel correspondant à la raideur d'un ressort, k la norme du vecteur d'onde et a la distance entre atome à l'équilibre

Cette simplification permet de définir graphiquement en Figure 1.1a la première zone de Brillouin ayant un sens physique pour $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ pour une sollicitation monochromatique selon le mode de propagation transversal TA ou longitudinal LA dans le cas où la force de rappel est différente selon le mode. Les parties linéaires correspondent à l'approximation d'un milieu continu. Si la maille contient N atomes, les deux modes transverses sont bien distincts. De plus la branche supérieure correspondant aux vibrations optiques (LO et TO) est présente pour une fréquence de sollicitation du domaine de l'infrarouge. Les branches optiques longitudinales LO et transverses (TO1 et TO2) ainsi que les branches acoustiques (LA, TA1 et TA2) sont représentées Figure 1.1b pour N=2 soit deux atomes différents par maille. En 3D si l'on considère N atomes par maille il y aura donc N branches par dimension réparties en 3(N-1) branches optiques et 3 acoustiques.

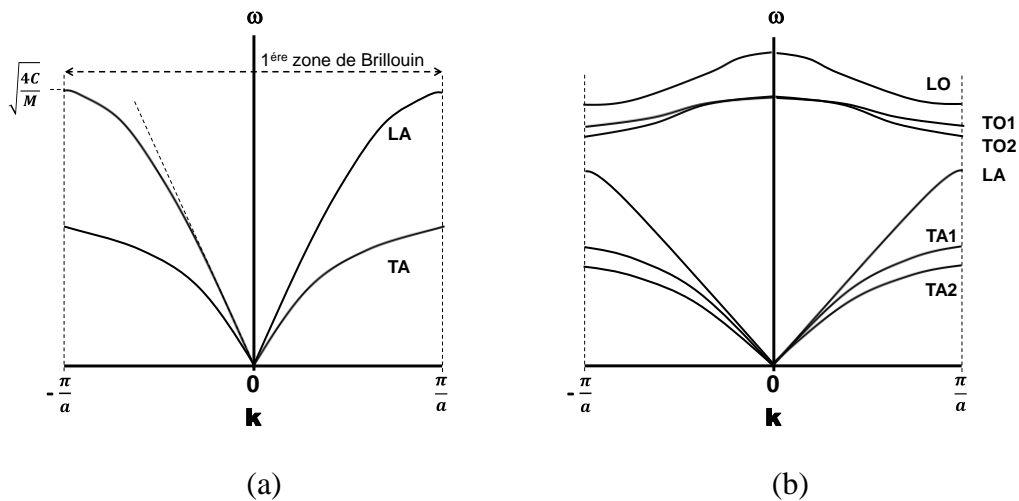


Figure 1.1 : Courbes de dispersion réduite à la première zone de Brillouin dans le cas (a) d'un cristal cubique monoatomique pour un mode de propagation acoustique (LA) longitudinal (TA) transversal et (b) d'un réseau à deux atomes différents par maille

NOTION DE PHONON

Par analogie avec la quantité d'énergie électromagnétique de la lumière et la particule élémentaire qu'est le photon, le phonon est un quantum d'énergie de vibration. Les échanges d'énergies sont alors effectués par l'intermédiaire de paquets d'énergie sous forme de « particule » fictive qu'est le phonon d'énergie $\hbar\omega$. Les valeurs d'énergies permises pour un mode normal de pulsation ω sont données par la relation 1-2 :

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \text{Equation.1-2}$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h la constante de Planck et n entier

Enfin pour un mode de vibration, cette énergie peut être traduite par N phonons. La relation de Planck permet de donner la population de phonons $N(\omega)$ qui occupe le mode ω à l'équilibre thermique :

$$\langle N(\omega) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

Equation.1-3

ANNEXE 2 : ANALOGIE AVEC LES MOUSSES AQUEUSES ET LEUR STABILITE

Une mousse est définie par C. J. W. Breward [A1] comme une “mixture liquide-gaz dans laquelle la proportion de liquide est faible”. Dans cette partie le mot mousse est utilisé au sens large de cette définition. Le liquide peut aussi bien être une suspension et donc contenir des particules solides. Du même auteur, les mousses peuvent être classées comme « humides » ou « sèches » selon leur proportion de liquide. Il s’ensuit une influence sur leur microstructure illustrée Figure 2.1. Une mousse peut évoluer de l’état d’humide à sèche si on lui laisse le temps de vieillir.

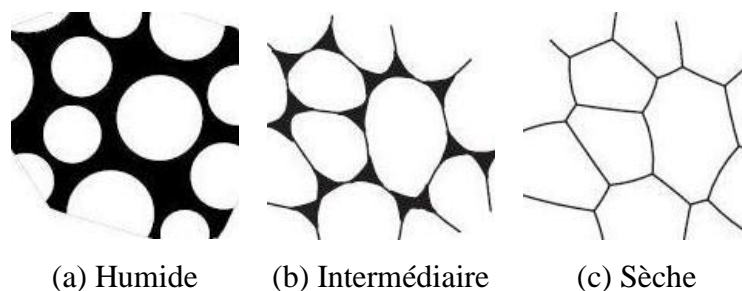


Figure 2.1 : Evolution de microstructure d’une mousse selon sa proportion de liquide en noir

Durant son évolution, divers paramètres influent sur sa stabilité. De ces paramètres dépendent la taille et la forme des bulles d’une mousse.

Les mousses humides sont thermodynamiquement instables à cause de leur interface gaz-liquide de nature énergiquement défavorable. Les mécanismes de déstabilisation [A2-A3-A4-A5] qui tendent à augmenter la taille des bulles par diminution d’énergie libre sont :

- i. le drainage (séparation physique des 2 phases sous la gravité ou le séchage forcé) : les petites bulles remontent en surface et les grosses restent en bas et il y a migration des films liquides vers les bords de plateau
- ii. la coalescence : intervient quand les couches minces de liquide (Figure 2.2) qui séparent les bulles après un drainage ne sont pas assez stables pour garder les bulles voisines
- iii. le murissement (ou maturation) d’Ostwald : induisant la diffusion du gaz des petites bulles vers les grosses au travers des films par différence de pression de Laplace (équation 2-1)

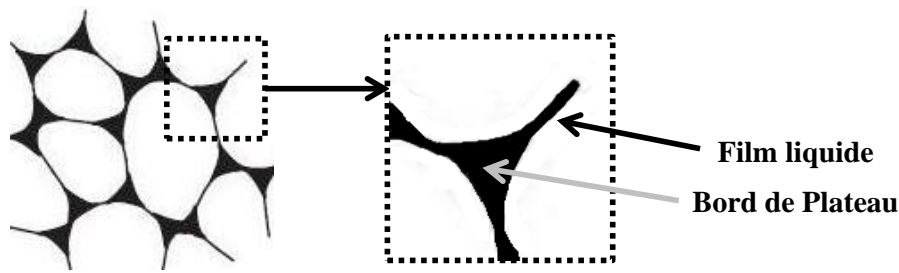


Figure 2.2 : Schéma explicatif d'un bord de plateau formé par trois films liquides

La stabilité des films est dictée par les interactions attractives et répulsives entre les bulles. Les forces attractives de Van de Waals (Figure 2.3) regroupe les bulles jusqu'à rupture des films si les forces de répulsion stériques ou des forces électrostatiques ne l'empêchent pas. En revanche une viscosité élevée du liquide ralentit le drainage et donc la vitesse de rapprochement des bulles mais également la coalescence (tant que les films sont stables) puisque le drainage dans un film liquide est plus lent.

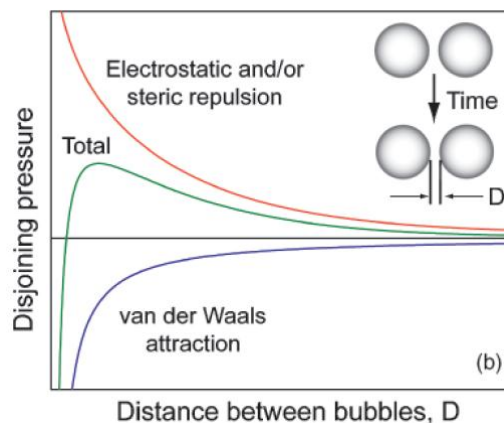


Figure 2.3 : Pression de disjonction des bulles en fonction des forces attractives et répulsives

Au niveau d'une interface courbée séparant deux milieux, la relation de Young et Laplace [A6-A7] exprime la différence de pression ΔP entre chaque milieu en fonction de la courbure R de l'interface et sa tension de surface γ (ou énergie interfaciale air-liquide dans le cas d'une mousse) engendrée par les interactions attractives. Dans le cas d'une interface sphérique de rayon R_1 la relation de Laplace devient (équation 2-1) :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R_1} \quad \text{Equation.2-1}$$

Les agents actifs de surface (surfactants) ralentissent la coalescence et le murissement s'adsorbant à la surface des bulles d'air, diminuant l'énergie de l'interface air-liquide [A8]. Une

stabilisation par adsorption de particules à l'interface air-liquide est aussi possible et très efficace [A9].

ANNEXE 3 : CARACTERISATION DES FUMÉES DE SILICE**Tableau 3.1** : Tableau récapitulatif des granulométries des fumées de silice utilisées

Fumée de silice	% volume					S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
	D_{min} (μm)	$D_{10\%}$ (μm)	$D_{50\%}$ (μm)	$D_{90\%}$ (μm)	D_{max} (μm)	
F1 (réf)	0,035	0,085	0,240	5,490	50	28
F2 (aggl)	0,035	0,070	0,145	1,800	50	30
F4 (ndtc1)	0,035	0,070	0,165	0,715	55	19
F5 (blanche)	2,000	6,200	14,500	33,000	65	124

Pour l'analyse granulométrique des fumées de silice, celles-ci sont diluées dans une quantité d'eau et la solution est portée à pH=11 par ajout d'ammoniaque pour se mettre dans les conditions optimales de dispersion. Un granulomètre laser Malvern Masterizer 2000 en voie humide est utilisé avec l'indice de réfraction de type « particule silica 0,001 ».

ANNEXE 4 : COMPOSITIONS CHIMIQUES DES MOUSSES**Tableau 4.1** : Composition des mousses selon le cation

Espèce	% massique				
	Silicate	Métakaolin	M-OH	Fumée de silice	Eau
M=K	12	20	10	19	39
M=Na	19	24	9	21	27

ANNEXE 5 : ECHANTILLONS REALISES**Tableau 5.1** : Tableau récapitulatif des échantillons réalisés

Moule Ø (cm)	Températures (°C)		m/m ₀	Temps synthèse		Nomenclature	
	T ₁	T ₂		t ₁ (h)	t ₂ (jours)		
1,4	70	70	0,08	0	7	^{1,4} _{0,08} K.F ₂ ⁷⁰	
			0,12			^{1,4} _{0,12} K.F ₂ ⁷⁰	
			0,18			^{1,4} _{0,18} K.F ₂ ⁷⁰	
3,3	70	70	1,00			^{3,3} ₁ K.F ₂ ⁷⁰	
	50	50	1,00	0	9	^{3,3} ₁ K.F ₂ ⁵⁰	
	25	25	1,00	0	20	^{3,3} ₁ K.F ₂ ²⁵	
3,3	70	50	1,00	0,5	9	^{3,3} ₁ K.F ₂ ^{0,5-70} ₅₀	
			1,00	1,0	9	^{3,3} ₁ K.F ₂ ¹⁻⁷⁰ ₅₀	
			1,00	1,5	9	^{3,3} ₁ K.F ₂ ^{1,5-70} ₅₀	
			1,00	2,0	9	^{3,3} ₁ K.F ₂ ²⁻⁷⁰ ₅₀	
	70	25	1,00	0,5	20	^{3,3} ₁ K.F ₂ ^{0,5-70} ₂₅	
			1,00	1,0	20	^{3,3} ₁ K.F ₂ ¹⁻⁷⁰ ₂₅	
			1,00	1,5	20	^{3,3} ₁ K.F ₂ ^{1,5-70} ₂₅	
			1,00	2,0	20	^{3,3} ₁ K.F ₂ ²⁻⁷⁰ ₂₅	
	5,0	70	70	1,00	0	7	⁵ ₁ K.F ₂ ⁷⁰
				1,50			⁵ _{1,5} K.F ₂ ⁷⁰
				2,30			⁵ _{2,3} K.F ₂ ⁷⁰
				3,45			⁵ _{3,45} K.F ₂ ⁷⁰
50		50	1,00	0	9	⁵ ₁ K.F ₂ ⁵⁰	
			1,50			⁵ _{1,5} K.F ₂ ⁵⁰	
70		25	1,00	1	20	⁵ ₁ K.F ₂ ¹⁻⁷⁰ ₂₅	
			1,50	1	20	⁵ _{1,5} K.F ₂ ¹⁻⁷⁰ ₂₅	

ANNEXE 6 : CALCUL D'EXPANSION VOLUMIQUE

La hauteur de la mousse est mesurée à différents temps pendant son gonflement. Lorsqu'un dôme se forme ou que la mousse grimpe plus vite d'un côté du cylindre, la mesure de hauteurs consiste à relever la hauteur maximale et minimale sur les bords du tube ainsi que la hauteur maximale du dôme.

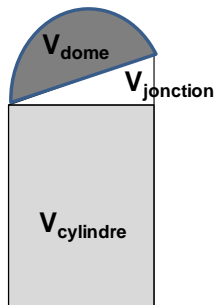


Figure 6.1 : Schéma explicatif du calcul de volume

Le calcul du volume à l'instant t devient la somme de trois termes schématisés Figure 6.1 : V_{cylindre} , $V_{\text{dôme}}$ et V_{jonction} correspondant respectivement au volume du cylindre de hauteur de bord minimale, au volume d'une portion de sphère ou ellipsoïde renversée et au volume compris entre les deux volumes précédents qui est un demi cylindre.

ANNEXE 7 : METHODE D'ANALYSE DE DEGIOVANNI

A partir de la résolution des équations de la chaleur appliquée à un échantillon cylindrique, Degiovanni propose trois équations permettant de calculer la diffusivité thermique. Ce calcul se fait à partir des temps t_x définis comme les temps d'atteinte de la valeur x , avec x le rapport entre la température atteinte par la face arrière de l'échantillon sur la température maximale atteinte sur l'expérience. Les temps $t_{1/3}$, $t_{1/2}$, $t_{2/3}$ et $t_{5/6}$ particuliers sont ainsi utilisés pour calculer trois diffusivités thermiques α_x avec les relations :

$$\alpha_{1/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,8498 - 1,8451 \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 1,0315 \left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Equation. 7-1}$$

$$\alpha_{1/2} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,968 - 1,6382 \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} + 0,6148 \left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Equation. 7-2}$$

$$\alpha_{2/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[5,1365 - 11,9554 \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} + 7,1793 \left(\frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Equation. 7-3}$$

La diffusivité moyenne est considérée comme la valeur retenue.

ANNEXE 8 : METHODE DU FIL CHAUD

L'installation évoquée est constituée de la cellule de mesure et d'un système de mesure et d'acquisition. La cellule de mesure est reliée à un appareil Keithley 2400 qui lui délivre le courant constant et à un nano voltmètre Keithley 2182 qui mesure la tension aux bornes du fil de la cellule. Les consignes et mesures des deux appareils sont contrôlées et traitées par ordinateur sous le logiciel Labview (National Instruments) grâce à une interface GPIB.

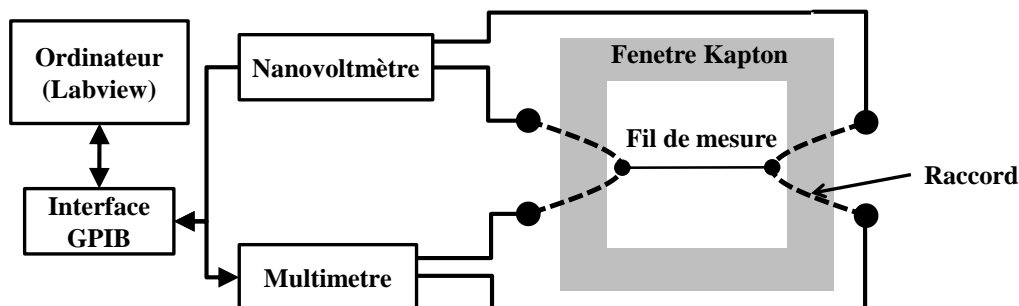


Figure 8.1 : Schéma du dispositif expérimental complet

La cellule utilisée est composée d'un support carré creux en Kapton de côté intérieur ouvert de 30 mm traversé par le fil de mesure qui sera en contact avec le matériau. Pour une mesure en milieu peu agressif le fil choisi sera un fil de nickel de 25 μ m de diamètre (coefficient $\beta_0=6,80 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). Ce fil est connecté à ses extrémités à des fils conducteurs recourbés de telle sorte que la méthode de mesure devient 4 points. Les mesures sont effectuées en positionnant la cellule de mesure en sandwich entre deux plaques de matériau, le tout est ensuite placé de nouveau entre 2 morceaux de mousse polyuréthane isolantes et serré grâce à un étau. La longueur de fil de mesure est mesurée avec un pied à coulisse entre chaque soudure. Pour chaque échantillon, la détermination de R_0 se fait par application d'un courant faible de 1mA à T_0 durant 10 secondes pour lequel l'échantillon n'est pas chauffé. Les valeurs de tension relevées sont considérées correctes lorsqu'elles sont stables sur les 10 secondes ce qui signifie que l'échantillon est stable thermiquement et de température T_0 .

Lors d'une mesure, un courant constant est imposé dans la gamme 20-100 mA pendant 100 secondes, la valeur de R_0 est ajustée de telle sorte à retrouver par le calcul la valeur de résistance mesurée.

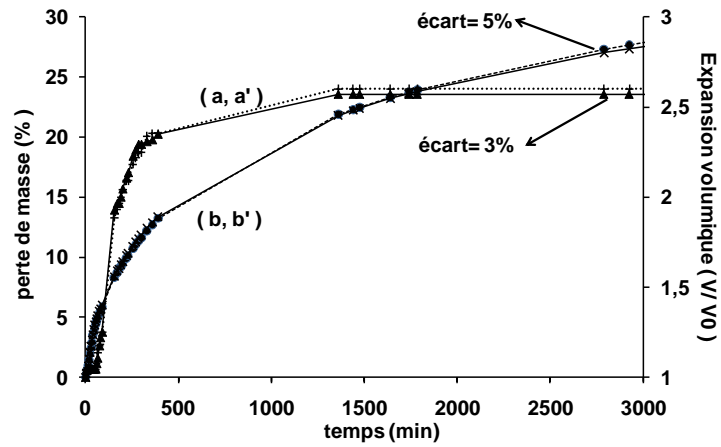
ANNEXE 9 : REPRODUCTIBILITE DES MESURES D'EXPANSION ET DE PERTE DE MASSE

Figure 9.1 : Reproductibilité des mesures (a) d'expansions et (b) de pertes de masse sur une mousse potassium à 70°C

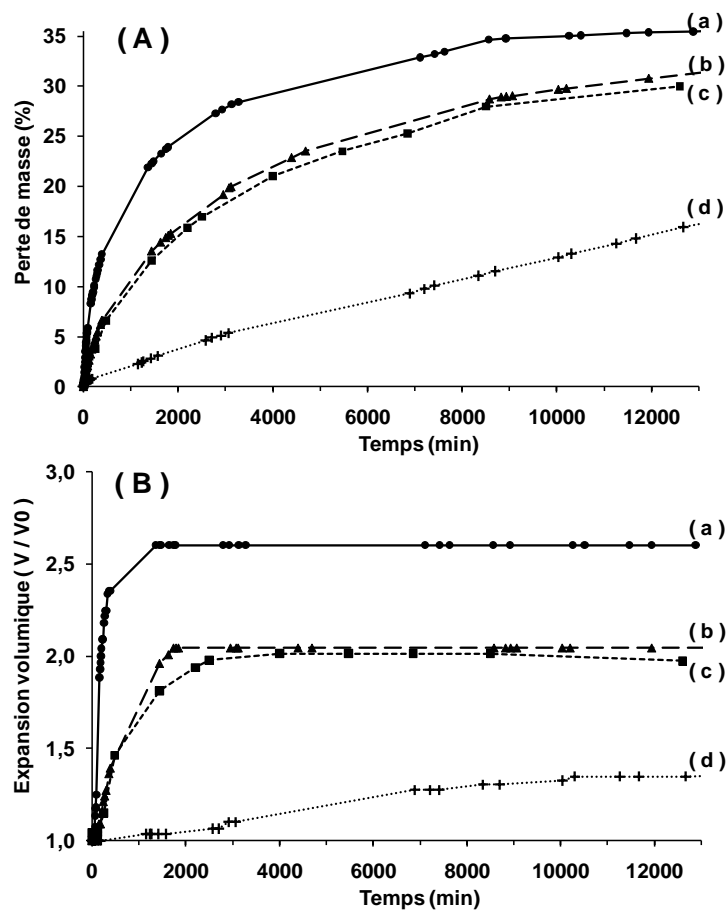
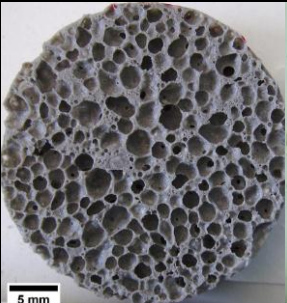
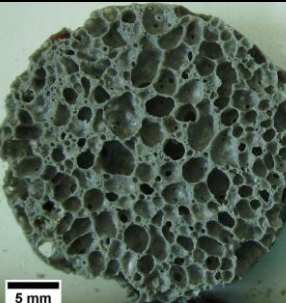
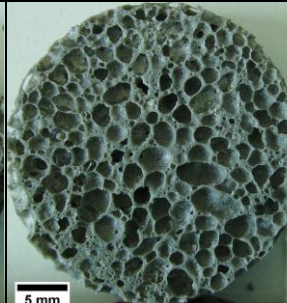


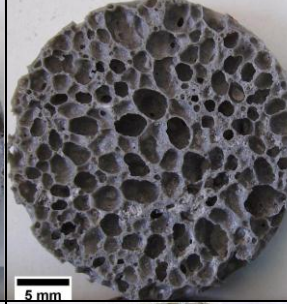





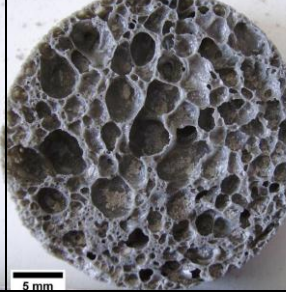
**ANNEXE 10 : PERTE MASSE ET EXPANSION VOLUMIQUE
COMPLEMENTAIRES**

Figure 10.1 : Valeurs (A) des pertes de masse et (B) de l'expansion volumique en fonction du temps de l'échantillon $^{3,3}\text{IK.F}_1\text{T}$ à T= (a)70°C (b) 55°C (c) 45°C (d) 25°C







ANNEXE 11 : COUPES DES ECHANTILLONS APRES DIFFERENTS TEMPS DE DEMOULAGE

Tableau 11.1 : Tableau récapitulatif des coupes à 25, 50 et 75% en hauteur des échantillons ${}^{3,3}_1\text{K.F}_1^{70}$ obtenus avec différents temps avant démoulage

Temps avant démoulage	Hauteur de coupe (%)		
	25	50	75
6h			
8h			
24h			
48h			



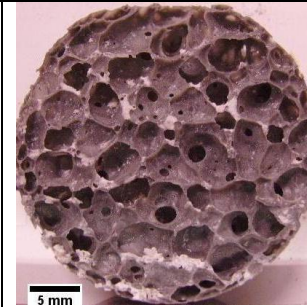



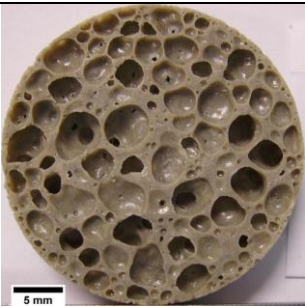
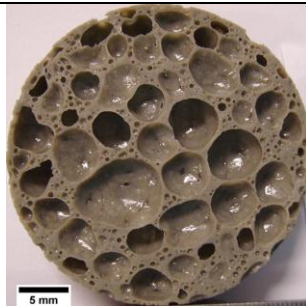
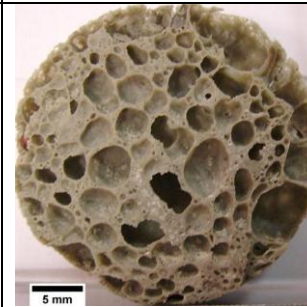
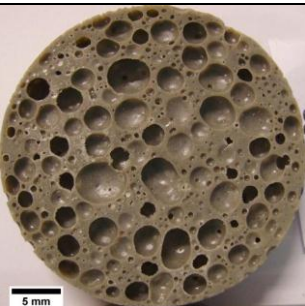
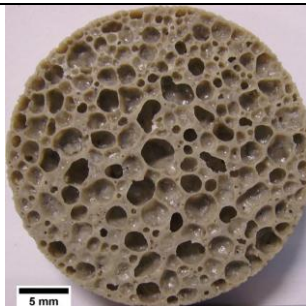
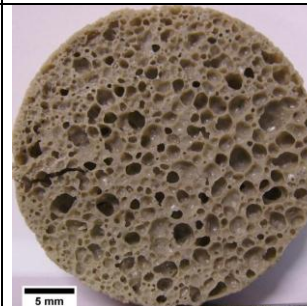
ANNEXE 12 : COUPES DES ÉCHANTILLONS ${}^{3,3}_1\text{K.F}_i^{70}$

Tableau 12.1 : Tableau récapitulatif des coupes à 25, 50 et 75% en hauteur des échantillons ${}^{3,3}_1\text{K.F}_i^{70}$

Nomenclature	Hauteur de coupe (%)		
	25	50	75
${}^{3,3}_1\text{K.F}_1^{70}$			
${}^{3,3}_1\text{K.F}_2^{70}$			
${}^{3,3}_1\text{K.F}_3^{70}$			
${}^{3,3}_1\text{K.F}_4^{70}$			

ANNEXE 13 : COUPES DES ÉCHANTILLONS ${}^{3,3}_1\text{K}.(x\text{F}_1+y\text{F}_5)^{70}$

Tableau 13.1 : Tableau récapitulatif des coupes à 25, 50 et 75% en hauteur des échantillons ${}^{3,3}_1\text{K}.(x\text{F}_1+y\text{F}_5)^{70}$ avec $x/y = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75$

Nomenclature	Hauteur de coupe (%)		
	25	50	75
${}^{3,3}_1\text{K}.(100\text{F}_1+0\text{F}_5)^{70}$			
${}^{3,3}_1\text{K}.(75\text{F}_1+25\text{F}_5)^{70}$			
${}^{3,3}_1\text{K}.(50\text{F}_1+50\text{F}_5)^{70}$			
${}^{3,3}_1\text{K}.(25\text{F}_1+75\text{F}_5)^{70}$			

ANNEXE 14 : DONNEES DES DIFFERENTS ECHANTILLONS

Tableau 14.1 : Tableau des masses volumiques et des conductivités thermiques de séries

d'échantillons de mousses ${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{70}$, ${}^5_1\text{K.F}_2^{70}$, ${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{50}$, ${}^5_1\text{K.F}_2^{50}$, ${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{1-70}$ et ${}^5_1\text{K.F}_2^{1-70}$

Echantillon	Série	Tranche	ρ (g.cm ⁻³)			λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	global						
			Valeur	$\langle\rho\rangle$	σ		$\langle\rho\rangle$	$\langle\lambda\rangle$					
A	${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{70}$	1	1	0,394	0,402	0,007	0,125	$0,367 \pm 0,034$	$0,127 \pm 0,008$				
			2	0,409									
			3	0,400									
			4	0,406									
		2	1	0,326	0,329	0,021	0,121						
			2	0,351									
			3	0,310									
		3	1	0,365	0,358	0,007	0,137						
			2	0,350									
			3	0,358									
		B	${}^5_1\text{K.F}_2^{70}$	1	1	0,456	0,457			0,003	0,152	$0,468 \pm 0,012$	$0,153 \pm 0,001$
					2	0,457							
3	0,454												
4	0,462												
2	1			0,484	0,478	0,010	0,153						
	2			0,464									
	3			0,486									
	4			0,477									
3	1			0,463	0,470	0,009	0,153						
	2			0,480									
	3			0,476									
	4			0,462									
B	${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{50}$	1	1	0,578	0,583	0,015	$0,591 \pm 0,016$	$0,187 \pm 0,006$					
			2	0,569									
			3	0,600									
		2	1	0,588	0,601	0,011			0,191				
			2	0,609									
			3	0,605									
C	${}^5_1\text{K.F}_2^{50}$	1	1	0,637	0,643	0,004	$0,652 \pm 0,011$	$0,209 \pm 0,005$					
			2	0,643									
			3	0,648									
			4	0,644									
		2	1	0,659	0,661	0,011			0,213				
			2	0,661									
			3	0,668									
			4	0,658									
D	${}^5_{1,5}\text{K.F}_2^{1-70}$ Ta	1	1	0,747	0,741	0,008	$0,755 \pm 0,017$	$0,269 \pm 0,029$					
			2	0,745									
			3	0,744									

DOCUMENTS ANNEXES

			4	0,729						
		2a	1	0,764	0,757	0,007	0,285			
			2	0,751						
			3	0,755						
		2b	1	0,776	0,777	0,009	0,287			
			2	0,786						
			3	0,769						
E	${}^5_1\mathbf{K.F}_2^{1-70}\mathbf{T}_a$	1	1	0,793	0,805	0,009	0,255			
			2	0,803						
			3	0,809						
			4	0,813						
		2a	1	0,826	0,826	0,002	0,310			
			2	0,823						
			3	0,826						
			4	0,828						
		2b	1	0,848	0,849	0,001	0,329			
			2	0,849						
			3	0,849						
									$0,824 \pm 0,019$	$0,298 \pm 0,038$

ANNEXE 15 : BILANS DES VALEURS DE CONDUCTIVITE THERMIQUE POUR CHAQUE FAMILLE

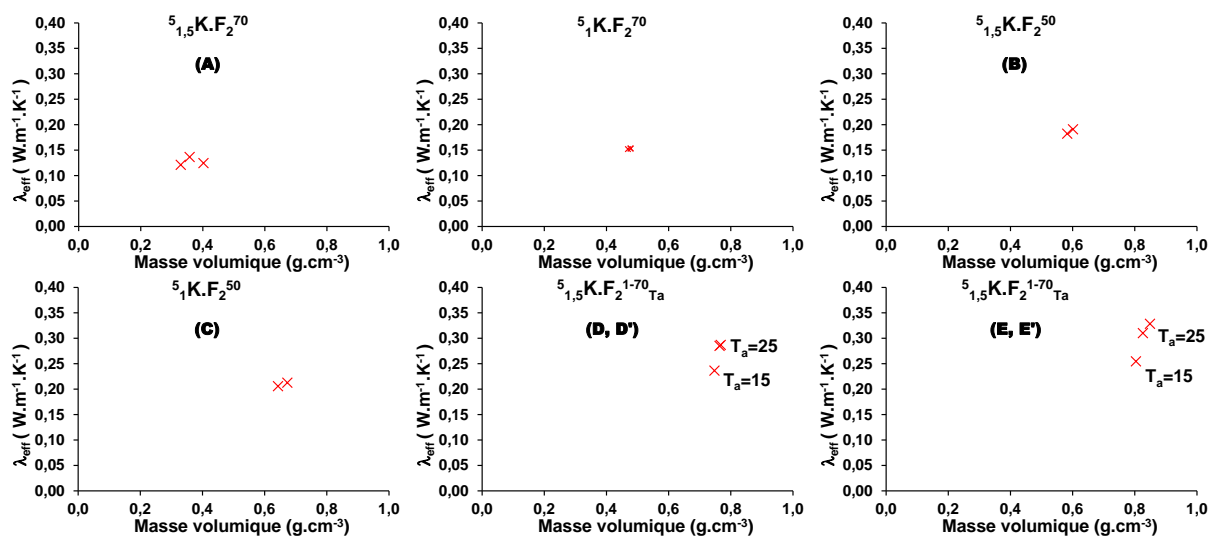


Figure 15.1 : Valeurs de la conductivité thermique des différentes familles de mousses pour une même tranche de hauteur en fonction de leur masse volumique

Références bibliographiques des Documents Annexes

- [A1] C. J. W. Beward, *The mathematics of foam*, Phd Thesis, University of Oxford, 1999
- [A2] V. Labiausse, *Rhéologie non linéaire des mousses aqueuses*, Thèse de doctorat, Marne la Vallée, 2004
- [A3] S. Vincent-Bonnieu, *Simulation et modélisation multi-échelles de la rhéologie des mousses 2D*, Thèse de doctorat, Marne la Vallée, 2006
- [A4] C. Fritz, *Transport de liquide et de particules dans un bord de plateau*, Thèse de doctorat, Marne la Vallée, 2006
- [A5] S. A. Koehler, H. A. Stone, M. P. Brenner, and J. Eggers, *Dynamics of foam drainage*, Journal of The American Physical Society **58** (2), 1998, pp. 2097-2106
- [A6] P.S. d. Laplace, *Traité de mécanique céleste*, Gauthier-Villars, 1806, pp. 349–501
- [A7] T. Young, *An essay on the cohesion of fluids*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **95**, 1805, pp. 65–87
- [A8] M. A. Bos, T. Van Vliet, *Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review*, Advances in Colloid and Interface Science **91** (3), 2001, pp. 437-471
- [A9] A. R. Studart, Urs T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Processing routes to macroporous ceramics : A Review*, Journal of The American Ceramic Society **89** (6), 2006, pp. 1771-1789
-

Résumé

Ce travail est basé sur l'élaboration, la caractérisation, et le contrôle de la porosité d'un matériau poreux à matrice géopolymérique, synthétisé à partir du mélange de métakaolin, d'une solution de silicate alcaline, d'hydroxyde alcalin, et de fumée de silice comme agent porogène. Ce mélange donne lieu à une « mousse » avec production continue de dihydrogène in-situ au sein d'un gel visqueux évolutif. Le contrôle de la porosité à cette valeur élevée de pH est régi par un équilibre entre des cinétiques de réactions de polycondensation (consolidation) et de production de gaz. L'influence des différents paramètres est testée par la caractérisation du réseau poreux obtenu. La conductivité thermique d'échantillons homogènes est mesurée par fluxmètre et par fil chaud. Ces valeurs sont discutées à partir de l'analyse de la microstructure et des différents modèles analytiques issus de la littérature. Une démarche numérique inverse est utilisée pour retrouver la valeur de conductivité thermique du squelette solide λ_s du matériau. En effet il est difficile d'obtenir un matériau pseudo-dense pour une même composition. Un calcul par éléments finis, avec une méthode d'homogénéisation, est appliqué sur des Volumes Elémentaires Représentatifs construits à partir des données expérimentales. La valeur de λ_s est alors évaluée entre 0,98 et 1,12 W.m⁻¹.K⁻¹. Les mousses ont des taux de porosité compris entre 65 et 85% et des valeurs de conductivités thermiques comprises entre 0,12 et 0,35 W.m⁻¹.K⁻¹, ce qui en fait un matériau isolant.

Mots Clés : *Géopolymère, matériau poreux, cinétique, conductivité thermique, approche analytique multi-échelle, approche numérique, éléments finis, homogénéisation*

Abstract

This work is focused on the preparation, the characterization, and the control of the porosity in geopolymer foams, synthesized from the mixing of metakaolin, a alkali silicate solution, alkali hydroxide, and silica fume as the pore forming agent. This mixture results in a foam in which hydrogen gas is produced continuously in an evolutive viscous gel. The control of porosity, in consideration of the very high value of pH, requires the establishment of an equilibrium between the kinetics of polycondensation reactions (hardening) and the kinetics of gassing. The influence of different parameters is studied through the characterization of the obtained porous network. The thermal conductivity of the homogeneous samples is measured with a fluxmeter and also with a hot wire method. The values obtained are then discussed in relation to the microstructure and relevant analytical models of the literature. An inverse numerical approach is used to find the thermal conductivity value of the skeleton of the foam λ_s . In fact, it is difficult to prepare a material with a low pore volume fraction from the same composition. A finite element calculation, coupled with a homogenization method, is applied on Representative Volume Elements constructed in relation with the experimental data. The value of λ_s is then calculated between 0.98 and 1.12 W.m⁻¹.K⁻¹. The foams have pore volume fractions values between 65 and 85% corresponding to thermal conductivity values between 0.12 and 0.35 W.m⁻¹.K⁻¹, yielding a good material for thermal insulation.

Key Words: *Geopolymer, porous materials, kinetic, thermal conductivity, multi-scale analytical approach, numerical approach, finite element, homogenization*