



HAL
open science

Élaboration et étude des propriétés fonctionnelles de géopolymères moussés

Asmaa Kaddami

► **To cite this version:**

Asmaa Kaddami. Élaboration et étude des propriétés fonctionnelles de géopolymères moussés. Autre [cond-mat.other]. Université Paris-Est, 2019. Français. NNT : 2019PESC2072 . tel-03375703

HAL Id: tel-03375703

<https://theses.hal.science/tel-03375703>

Submitted on 13 Oct 2021

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de docteur délivré par

Université Paris-Est

Spécialité doctorale « Sciences des matériaux »

Elaboration et étude des propriétés fonctionnelles de géopolymères moussés

Présentée et soutenue publiquement par

Asmaa KADDAMI

Le 14 novembre 2019

Devant un jury composé de :

Mme.	Sylvie COHEN-ADDAD	Présidente du jury
M.	Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE	Rapporteur
M.	Christophe LANOS	Rapporteur
Mme.	Sylvie ROSSIGNOL	Examinatrice
M.	Vincent LANGLOIS	Co-encadrant de thèse
M.	Olivier PITOIS	Directeur de thèse

Résumé

L'incorporation d'air dans les matériaux cimentaires permet d'alléger la matière, de l'économiser et de lui conférer des propriétés d'isolation thermique et acoustique. Dans ce travail, nous nous intéressons à la fabrication de mousses de géopolymère à base de métakaolin destinées à une utilisation comme matériau isolant autoportant. Les propriétés d'isolation de ces mousses sont intimement liées à leur morphologie (tailles des pores et des passages entre pores, fraction de passages fermés) qu'il est souvent difficile à contrôler car elle évolue fortement avant la prise. Cette évolution avant le durcissement du matériau est la conséquence de plusieurs mécanismes de déstabilisation, comme le drainage et le mûrissement, que nous cherchons à comprendre dans le cas de notre système et à bloquer afin d'imposer la morphologie mise en place lors de la phase de moussage. Plusieurs tensioactifs ont été testés pour évaluer leur interaction avec les particules de métakaolin et leur capacité à stabiliser les bulles dans la pâte. Pour ce faire, nous avons étudié leur effet sur la rhéologie de la pâte et leur efficacité au moussage dans le milieu alcalin. Ensuite, nous avons étudié la stabilité avant durcissement des mousses de géopolymère en fonction de la fraction d'air, de la concentration de particules de métakaolin dans la pâte et de la taille des bulles. Nous avons pu définir une plage de valeurs pour ces paramètres où les particules se bloquent collectivement dans le réseau de la mousse, et assurent la stabilité de celle-ci, jusqu'au durcissement. Les mousses de géopolymère ainsi obtenues ont une morphologie parfaitement contrôlée, et leurs propriétés fonctionnelles peuvent alors être ajustées en fonction de l'application visée.

Afin de prouver que le durcissement de la mousse de géopolymère n'est pas affecté par la présence du tensioactif ou des bulles d'air, nous nous sommes intéressés à la cinétique de la prise du géopolymère. Nous avons utilisé la RMN du proton, comme méthode de suivi non destructive. Une étude comparative entre différentes techniques de suivi de la cinétique de prise : rhéométrie oscillatoire, rhéométrie ultrasonore et RMN du proton, sur des pâtes de géopolymère de différentes compositions a montré que la relaxométrie permet de déterminer précisément le temps de prise du géopolymère. Utilisée sur des mousses de géopolymère, il s'est avéré que leur temps de prise n'est pas affecté par la présence de bulles.

Dans un troisième temps, nous avons étudié la perméabilité à l'air dans la mousse monodisperse solide de géopolymère dans le régime de Darcy. La prise en compte de la taille des ouvertures et du nombre de voisins permet d'effectuer une modélisation semi-empirique qui décrit bien les données de perméabilité sur une large gamme de fractions solides.

Ensuite, les mousses de géopolymère monodisperses ont été imbibées, et la vitesse de l'ascension capillaire de l'eau mesurée. Ceci a permis de déduire une perméabilité qui a été trouvée plus faible que la perméabilité prévue par le modèle de Washburn d'un ordre de

grandeur. Cette différence est ensuite expliquée par le ralentissement du front de l'eau au niveau des constriction entre les pores.

Finalement, nous avons étudiés les propriétés acoustiques des mousses solides de géopolymère à morphologie contrôlée, en terme du coefficient d'absorption acoustique, et des paramètres relatifs aux dissipations visqueuses et des effets thermiques du modèle JCAL.

Abstract

Air incorporation into cementitious materials enables to lighten the matter, reduce its use, and confer thermal and acoustic insulation properties. In this work, we are interested in the creation of metakaolin based geopolymer foams to be used as self-supporting insulating materials. The insulation properties of these foams depend highly on their morphology (bubble size and air content) which is difficult to control as it evolves strongly before the hardening of the paste. As a matter of fact, some destabilization mechanisms like drainage and coarsening occur before setting and lead to foam destruction. Thus, this work aims to make geopolymer foams with controlled morphology and optimized properties. We tested different surfactants to evaluate their interactions with metakaolin particles and their capacity to maintain bubbles stability within the slurry, by investigating their effect on the rheology of the slurry and their efficiency in the alkaline medium. After selecting some surfactants that responded to these criteria, we studied the drainage behavior of geopolymer foams as a function of air volume fraction, metakaolin particles volume fraction, and the bubbles size. We determined a range of values of these parameters in which the metakaolin particles are confined in the foam network. More precisely, foam aging is arrested when solid particles concentration in the suspension is larger than a critical value depending on bubble size and gas volume fraction.

In order to prove that the hardening of geopolymer foam is not affected by the presence of surfactant, we studied the setting kinetics. We used proton NMR as a non-destructive technique and compared it with oscillatory and ultrasound rheology on different geopolymer slurries. We found that Proton NMR is an efficient method to determine precisely the setting time. Used on geopolymer foam, we found that setting time is not affected by the presence of surfactant.

Then, we studied air permeability of monodisperse solid foams in the Darcy regime. Taking into account the size of apertures between the pores and the number of the neighboring pores allows conceiving a semi-empirical model that describes correctly the permeability data over a large range of gas volume fraction.

Also, water imbibition was performed on the monodisperse solid foams, and the speed of capillary ascension in pores measured. This allowed to deduce a permeability that was found ten times smaller than the values predicted by the Washburn model. This difference has been explained by the slowing down of the water front when arriving at the constriction between pores.

Finally, we studied acoustic properties of the solid geopolymer foams with controlled morphology, in terms of the absorption coefficient and parameters related to the viscous dissipations and thermal effects of the JCAL model.

Remerciement

Ce travail a bénéficié des contributions de plusieurs personnes qui ont participé de près ou de loin à sa réalisation.

Je veux remercier Olivier Pitois et Vincent Langlois, mes deux encadrants, pour la qualité de leur encadrement scientifique, leur grande disponibilité et pour le temps passé à discuter et analyser les résultats. Merci à Olivier de m'avoir fait confiance, pour ta patience et de m'avoir tant appris. Merci à Vincent de la rigueur que tu apportais pour perfectionner les expériences et pour analyser les résultats et pour ta grande implication.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Christophe Lanos et Jean-Baptiste d'Espinose de LaCaillerie d'avoir accepté de rapporter mon travail, de vos conseils et de vos remarques.

Je remercie Sylvie Cohen-Addad d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et je remercie Sylvie Rossignol d'avoir accepté d'examiner ma soutenance de thèse.

Merci à Denis et à Benjamin pour toutes les discussions fructueuses que nous avons eues sur mes résultats RMN, d'avoir répondu à mes questions et de votre disponibilité.

Merci à l'équipe technique transverse : David, Christophe, Laurent et Cédric de votre rapidité dans la confection et la fabrication des pièces et la résolution des problèmes techniques.

Merci à Patrick Aïmedieu de votre aide pour mes essais en micro-tomographie à rayon X.

Merci à mes prédécesseurs de l'équipe Mousse : François, Blandine, Aymeric pour le partage d'expériences et d'astuces sur les manipes et surtout pour les moments d'émerveillement et de contemplation devant les colonnes à bulles.

Merci à mes collègues de bureau : Aymeric, pour ton amitié et ton soutien ; Florian, pour la joie que tu apportais au bureau et de m'avoir fait découvrir le Kouign-amann.

Merci également à tous les keplériens qui par leur camaraderie et leur bonté m'ont permis de passer trois belles années au laboratoire : Blandine, Aymeric, Cati, Marie, Meng, Xiao, Michel, Oumar, François, Gaétan, Alexandros, Francesco, Thibault, Nidal, Elie, Leila, Florian, Vierajitha.

Merci enfin à mes parents pour leur amour et leur soutien, à mes frères et à mes amis.

RESUME	III
ABSTRACT.....	V
REMERCIEMENT.....	VI
NOMENCLATURES ET ABRÉVIATIONS :	1
INTRODUCTION :	7
CHAPITRE 1	11
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :.....	11
1.1. INTRODUCTION :.....	11
1.2. LES MOUSSES AQUEUSES :.....	12
1.2.1. <i>La tension de surface</i> :.....	12
1.2.2. <i>La loi de Laplace</i> :.....	13
1.2.3. <i>Les tensioactifs</i> :	13
1.2.4. <i>La structure des mousses aqueuses</i> :	14
1.2.5. <i>La stabilité des mousses</i> :	15
1.2.5.1. Le drainage :	15
1.2.5.2. Le mûrissement :	17
1.2.5.3. La coalescence :	18
1.2.6. <i>Les mousses de fluides complexes</i> :	18
1.3. LE GEOPOLYMERE :.....	20
1.3.1. <i>Structure du géopolymère</i> :.....	21
1.3.2. <i>Mécanismes de la géopolymérisation</i> :	22
1.3.3. <i>Influence des ratios</i> :.....	23
1.4. CONCLUSION :	24
CHAPITRE 2	25
2. ELABORATION DE MOUSSES DE GEOPOLYMERE A MORPHOLOGIE CONTROLEE 25	
2.1. INTRODUCTION :.....	25
2.2. MATERIAUX UTILISES :.....	25
2.2.1. <i>Source d'aluminium</i> :.....	25
2.2.2. <i>Solution basique</i> :	26
2.2.3. <i>Pâte de géopolymère / suspension de métakaolin</i> :.....	27
2.2.4. <i>Tensioactifs</i> :.....	29
2.3. METHODES :	30
2.3.1. <i>Stabilité des tensioactifs dans la solution basique</i> :.....	30
2.3.2. <i>Fabrication de mousses de géopolymère de façon contrôlée</i> :	31
2.3.2.1. Etape 1- production de la mousse précurseur :	31
2.3.2.2. Etape 2 - mélange de la mousse précurseur à la suspension de MK :.....	33
2.3.3. <i>Suivi du vieillissement des mousses de métakaolin à l'état frais</i> :	35
2.3.4. <i>Rhéométrie</i> :.....	36
2.3.4.1. Matériel utilisé :	36
2.3.4.2. Séquences de mesures :	41
2.4. CHOIX DU TENSIOACTIF :.....	45
2.4.1. <i>Stabilité du tensioactif dans la solution de silicate de sodium</i> :	45
2.4.2. <i>Effet des tensioactifs sur la rhéologie des suspensions de métakaolin</i> :	45

2.4.3.	<i>Production de mousses de suspension de métakaolin :</i>	48
2.5.	ETUDE DU DRAINAGE DES MOUSSES DE SUSPENSIONS DE METAKAOLIN :	50
2.5.1.	<i>Vitesse de drainage :</i>	50
2.5.2.	<i>Paramètre de confinement λ :</i>	52
2.5.3.	<i>Viscosité effective :</i>	54
2.5.4.	<i>Renforcement mécanique des mousses de suspensions de métakaolin :</i>	56
2.5.4.1	Effet sur le module élastique :	59
2.5.4.2.	Effet sur la contrainte seuil :	60
2.6.	MORPHOLOGIE DES MOUSSES SOLIDES DE SUSPENSIONS DE METAKAOLIN :	61
2.6.1.	<i>Détection du drainage :</i>	61
2.6.2.	<i>Morphologie des mousses solides :</i>	62
2.6.3.	<i>Caractérisation de la morphologie : tailles de pores et d'ouvertures.</i>	64
2.7.	CONCLUSION :	69
CHAPITRE 3		70
3. SUIVI DE LA CINETIQUE DE LA GEOPOLYMERISATION DES MOUSSES DE METAKAOLIN : SUIVI PAR RMN DU PROTON		70
3.1.	INTRODUCTION :	70
3.2.	MATERIAUX UTILISES :	71
3.2.1.	<i>Pâtes de géopolymère :</i>	71
3.2.2.	<i>Mousses de géopolymère :</i>	71
3.3.	METHODES :	72
3.3.1.	<i>¹H RMN :</i>	72
3.3.1.1.	Principe général de la Résonance Magnétique Nucléaire du proton :	73
3.3.1.2.	Séquence de mesures :	74
3.3.1.3.	Protocoles de mesure :	79
3.3.2.	<i>Ultrasons :</i>	80
3.3.2.1.	Dispositif expérimental :	81
3.3.2.2.	Principe de la méthode :	82
3.3.3.	<i>Rhéométrie oscillatoire :</i>	85
3.4.	DETERMINATION DE TEMPS CARACTERISTIQUES :	86
3.4.1.	<i>Suivi de la cinétique de prise par rhéométrie oscillatoire :</i>	86
3.4.2.	<i>Suivi de la cinétique de prise par ultrasons :</i>	88
3.4.3.	<i>Suivi de la cinétique de prise par RMN du proton :</i>	89
3.5.	DISCUSSION ET COMPARAISON DES RESULTATS :	92
3.5.1.	<i>Aux temps courts :</i>	92
3.5.2.	<i>L'eau libérée :</i>	94
3.5.3.	<i>Aux temps longs :</i>	95
3.5.4.	<i>Influence de la composition chimique sur la cinétique de géopolymérisation :</i>	96
3.6.	CINETIQUE DE LA PRISE DES MOUSSES DE GEOPOLYMERE :	97
3.7.	CONCLUSION :	98
CHAPITRE 4		100
4. PERMEABILITE DES MOUSSES MONODISPENSES A POROSITE OUVERTE:		100
4.1.	INTRODUCTION :	100
4.2.	MATERIAUX ET METHODES :	101

4.2.1.	<i>Echantillons de mousse géopolymère :</i>	101
4.2.2.	<i>Tailles des ouvertures dans les mousses de géopolymère :</i>	101
4.2.3.	<i>Mesure de perméabilité :</i>	103
4.3.	RESULTATS ET DISCUSSION :	105
4.3.1.	<i>Modèle de Carman-Kozeny :</i>	106
4.3.2.	<i>Modèles basés sur une cellule représentative des pores :</i>	107
4.3.3.	<i>Modèle basé sur la taille des ouvertures entre les pores :</i>	107
4.4.	CONCLUSION :	114
CHAPITRE 5		115
5. IMBIBITION CAPILLAIRE DE MOUSSES MONODISPERSES A POROSITE OUVERTE :		
		115
5.1.	INTRODUCTION :	115
5.2.	PRINCIPE DE L'IMBIBITION CAPILLAIRE :	116
5.3.	MATERIAUX ET METHODE :	117
5.3.1.	<i>Matériaux :</i>	117
5.3.2.	<i>Méthode :</i>	117
5.4.	RESULTATS ET DISCUSSION :	118
5.4.1.	<i>Pression capillaire :</i>	119
5.4.2.	<i>La perméabilité mesurée par l'imbibition :</i>	123
5.5.	CONCLUSION :	127
CHAPITRE 6		129
6. ACOUSTIQUE DE MOUSSES MONODISPERSES A POROSITE OUVERTE:		
		129
6.1.	INTRODUCTION :	129
6.2.	MATERIAU ET METHODE :	130
6.2.1.	<i>Matériau :</i>	130
6.2.2.	<i>Mesures de perméabilité :</i>	131
6.2.3.	<i>Mesures acoustiques :</i>	132
6.2.3.1.	Principe de la mesure :	132
6.2.3.2.	Dispositif expérimental :	134
6.3.	L'ABSORPTION ACOUSTIQUE :	135
6.3.1.	<i>Effet de l'épaisseur de l'échantillon :</i>	135
6.3.2.	<i>Effet de la fraction solide :</i>	136
6.3.3.	<i>Effet de la taille des pores :</i>	136
6.3.4.	<i>Homogénéité des échantillons :</i>	138
6.4.	MODELE JOHNSON-CHAMPOUX-ALLARD-LAFARGE (JCAL) :	139
6.4.1.	<i>Présentation du modèle :</i>	140
6.4.1.1.	La tortuosité :	140
6.4.1.2.	La longueur caractéristique visqueuse :	141
6.4.1.3.	La longueur caractéristique thermique :	141
6.4.1.4.	Expression des paramètres visco-thermiques dynamiques par le modèle JCAL :	142
6.4.2.	<i>Résolution du problème inverse :</i>	143
6.4.3.	<i>Résultats de la caractérisation acoustique :</i>	144
6.4.4.	<i>Efficacité du modèle JCAL :</i>	149
6.5.	OPTIMISATION DE L'ABSORPTION ACOUSTIQUE :	150

6.6.	CONCLUSION :	153
	CONCLUSION :	155
	BIBLIOGRAPHIE	157

Nomenclatures et abréviations :

Symbole	Dénomination
g	Accélération de la pesanteur
A	Air de la section transversal positionnée au milieu d'un pore représentatif
ε_0	Amplitude de déformation sinusoïdale imposée en mesures oscillatoires
A_I	Amplitude de l'onde incidence dans les mesures en ultrasons
A_R	Amplitude de l'onde réfléchi dans les mesures en ultrasons
A	Amplitude du signal RMN
C_p	Capacité thermique isobare
\vec{B}_0	Champ magnétique externe
α_{IN}	Coefficient d'absorption sous incidence normale
D_{eff}	Coefficient de diffusion effective du gaz dans le liquide de la mousse
r	Coefficient de réflexion
R	Coefficient de réflexion de l'énergie acoustique
\vec{M}_z	Composante longitudinale du vecteur d'aimantation
\vec{M}_{xy}	Composante transversale du vecteur d'aimantation
CMC	Concentration Micellaire Critique
c	Conductivité thermique
C_K	Constante de Kozeny
τ	Contrainte de cisaillement
σ_0	Contrainte maximale mesurée de la suspension de MK en absence de tensioactif
σ_1	Contrainte maximale mesurée de la suspension de MK en présence de tensioactif
τ_y	Contrainte seuil
$\tau_y(0)$	Contrainte seuil de l'assemblage de bulles dans la mousse de MK à fraction d'air ϕ_g
$\tau_y(\phi_g)$	Contrainte seuil de la mousse de MK à fraction d'air ϕ_g
τ_{y0}	Contrainte seuil de la suspension de MK incluse dans la mousse
M	Couple d'efforts appliqués à la géométrie du rhéomètre
CFC	Cubique à Faces Centrées

CC	Cubique Centré
CS	Cubique Simple
q	Débit d'écoulement de fluide à travers une ouverture
Q_i	Débit d'imbibition de la mousse aqueuse lors de sa génération
Q_g	Débit de gaz
Q_e	Débit de l'excès de liquide résultant du drainage de la mousse
Q_{pf}	Débit de la mousse aqueuse
Q_{MK}	Débit de la suspension de métakaolin
Q_l	Débit du liquide moussant
q_{pf}	Débit réel de la mousse aqueuse
ε	Déformation
ε_c	Déformation critique
ρ_0	Densité de l'air
ρ_{eau}	Densité de l'eau
$\rho_{MK,f}$	Densité de la mousse de métakaolin finale
ρ_l	Densité de la solution de silicate de sodium
ρ_{susp}	Densité de la suspension interstitielle dans le réseau de la mousse
ρ_i	Densité du liquide interstitiel de la mousse liquide
ρ_{MK}	Densité du Métakaolin
$\tilde{\rho}$	Densité dynamique effective
ρ_{eq}	Densité équivalente
D_b	Diamètre de bulle
d_p	Diamètre de particule
d_o, D_o	Diamètre des ouvertures
D_p	Diamètre du pore
φ	Différence de phase entre les évolutions temporelles des modules élastique et visqueux
ΔP	Différence de pression
ΔP_c	Différence de pression capillaire
H_e	Distance d'entrefer dans la géométrie Plans Parallèles
d_{ij}	Distance entre les microphones i et j
H_{ij}	Fonction de transfert entre les microphones i et j
φ_p^{max}	Fraction volumique critique des particules dans le liquide de la mousse de « jamming »
φ_p^*	Fraction volumique critique en particules dans le réseau interstitiel de

	la mousse
ϕ_g	Fraction volumique de gaz dans la mousse
ϕ_0	Fraction volumique de gaz dans la mousse aqueuse générée
ϕ_p	Fraction volumique des particules dans le liquide de la mousse
$\phi_{p,0}$	Fraction volumique des particules initiale lors de la préparation de la suspension
ϕ_l^*	Fraction volumique liquide critique dans la mousse aqueuse
ϕ_l	Fraction volumique liquide dans la mousse aqueuse
ϕ_p^{max}	Fraction volumique maximale en particules
ϕ_s	Fraction volumique solide
ϕ_s^*	Fraction volumique solide critique
FID	Free Induction Decay
ϖ	Fréquence angulaire réduite
ω_v	Fréquence caractéristique visqueuse
f	Fréquence de la mesure oscillatoire en rhéométrie
f_r	Fréquence de résonance
ν_0	Fréquence de résonance magnétique
h_∞	Hauteur de Jurin
H	Hauteur de la suspension de métakaolin drainée
H_0	Hauteur du pot
Z	Impédance
Z_c	Impédance caractéristique
Z_0	Impédance caractéristique de l'air
Z_s	Impédance de surface du matériau
IR	Inversion-Récupération
JCAL	Johnson-Champoux-Allard-Lafarge
κ^{-1}	Longueur capillaire
Λ'	Longueur caractéristique thermique
Λ	Longueur caractéristique visqueuse
m_l	Masse de la solution de silicate de sodium
m_{MK}	Masse du Métakaolin
MK	Métakaolin
\underline{G}^*	Module de cisaillement complexe
\tilde{K}	Module de compressibilité effectif
K_{eq}	Module de compressibilité équivalent

G'	Module élastique
$G'(\phi_g, 0)$	Module élastique de l'assemblage de bulles dans la mousse de MK à fraction d'air ϕ_g
$G'(\phi_g, G_0)$	Module élastique de la mousse de MK à fraction d'air ϕ_g
G'	Module élastique de la suspension de métakaolin
G_0	Module élastique de la suspension de MK incluse dans la mousse
G''	Module visqueux
Ca_y	Nombre capillaire de Bingham
k_c	Nombre d'onde
k_a	Nombre d'onde réel dans l'air
N_o	Nombre de coordination des pores
Ca_{el}	Nombre élasto-capillaire
λ	Paramètre de confinement
$\Im(x)$	Partie imaginaire du nombre x
$\Re(x)$	Partie réelle du nombre x
ℓ	Périmètre mouillé d'un pore représentatif
K_D	Perméabilité de Darcy mesurée au perméamètre
$k_{0,mes}$	Perméabilité de Darcy mesurée au perméamètre
k	Perméabilité de la mousse liquide considérée comme un milieu poreux
k_0	Perméabilité statique
k'_0	Perméabilité thermique statique
P_0	Pression atmosphérique
P_c	Pression capillaire
P_{ext}	Pression externe d'une bulle
P_{int}	Pression interne d'une bulle
p_i	Pression mesurée au microphone i
Π	Pression osmotique
ω	Pulsation de la mesure oscillatoire en rhéométrie
RF	Radiofréquence
L/S	Rapport entre la masse de la solution se silicate de sodium et la masse de MK
$(L/S)_0$	Rapport initial, avant l'introduction de la mousse, entre la masse de la solution se silicate de sodium et la masse de MK
ν	Ratio de la chaleur spécifique
γ_g	Ratio gyromagnétique

R_b	Rayon de bulle
\bar{r}	Rayon de courbure moyen de l'interface liquide-air dans les pores
R_2	Rayon de la cuve de la géométrie Vane
R_t	Rayon des ouvertures entre les pores
R_p	Rayon des pores
R_1	Rayon du croisillon de la géométrie Vane
R_d	Rayon du disque de la géométrie Plan/Plan
σ	Résistivité
$^1\text{H RMN}$	Résonance magnétique nucléaire du proton
\vec{M}_0	Résultante globale des aimantations élémentaires lors de l'application d'une impulsion de radiofréquence
CPMG	Séquence de Carr- Purcell- Meiboom-Gill
A_s	Surface spécifique
$\dot{\epsilon}$	Taux de cisaillement
T°	Température
t_c	Temps caractéristique de décroissance individuelle d'une bulle
T1	Temps de relaxation longitudinale
T2	Temps de relaxation transversale
T_R	Temps de répétition
Δt	Temps de vol
τ_a	Temps passé par l'interface liquide-air au niveau de la constriction entre deux pores
γ	Tension de surface
α_∞	Tortuosité
$\vec{\mu}$	Vecteur d'aimantation élémentaire
\vec{M}	Vecteur d'aimantation macroscopique
\vec{B}_1	Vecteur d'impulsion de radiofréquence
μ_l	Viscosité du liquide d'imbibition
μ_i	Viscosité du liquide interstitiel de la mousse liquide
μ_0	Viscosité du liquide suspendant
η	Viscosité dynamique
μ	Viscosité effective de la suspension dans la phase interstitielle de la mousse
η_1	Viscosité mesurée de la suspension de MK en présence de tensioactif
η_0	Viscosité mesurée de la suspension de MK en présence de tensioactif
ω_0	Vitesse angulaire de la précession de Larmor

v	Vitesse d'écoulement du liquide de la mousse liquide
v_I	Vitesse d'imbibition des pores
$v_{I,\tau}$	Vitesse d'imbibition modifiée
V_s	Vitesse de cisaillement d'une onde élastique
v_D	Vitesse de l'écoulement de la suspension de MK dans le réseau de la mousse
v_φ	Vitesse de phase de l'onde
v_b	Vitesse de remontée des bulles dans la mousse de métakaolin
Ω	Vitesse de rotation la géométrie du rhéomètre autour de son axe
$V_{p,i}$	Volume du pore i
$\langle V \rangle$	Volume moyen initial d'une bulle

Introduction :

Dans le contexte écologique actuel, le domaine de la construction cherche des solutions alternatives pour réduire son impact environnemental dû principalement aux émissions carbonées générées dans la phase de production des matériaux utilisés et à la performance énergétique des bâtiments durant leur durée de vie. Le géopolymère est un matériau cimentaire qui a reçu beaucoup d'attention dans les dernières décennies. Il est considéré comme une alternative intéressante au ciment Portland, émettant moins de dioxyde de carbone lors de la phase de production. Il est le produit de la réaction chimique d'aluminosilicates dans une solution alcaline. Ces aluminosilicates peuvent être des déchets industriels (laitier de hauts fourneaux, cendres volante, fumée de silice) ou des produits de faible impact environnemental (métakaolin, pouzzolanes). L'incorporation d'air dans ce système permet non seulement d'économiser la matière en la remplaçant par l'air, mais aussi de lui conférer des propriétés intéressantes en termes d'absorption thermique et acoustique.

L'un des enjeux majeurs dans l'élaboration de matériaux cimentaires aérés est de trouver un compromis entre leurs propriétés d'usage et leur performance mécanique. En effet, l'incorporation d'air dans ces matériaux réduit leur densité et donc leur résistance mécanique. La Figure 0-1 montre des résultats publiés dans la littérature sur la résistance à la compression de géopolymères aérés, fabriqués par différents matériaux et méthodes. On remarque que la résistance à la compression des géopolymères moussés diminue bien quand la masse volumique diminue, mais aussi que des densités inférieures à 200 kg/m^3 n'ont pas été atteintes. L'élaboration de mousses fonctionnelles de géopolymère de faible densité, i.e. à haute porosité, nécessiterait de piéger l'air dans la pâte de géopolymère jusqu'à son durcissement. Or, les mousses sont des systèmes instables, qui vieillissent au cours du temps et subissent des mécanismes de déstabilisation très destructeurs de leur structure, comme le drainage, la coalescence et le murissement, qui concourent à réduire l'énergie de surface en réduisant les interfaces liquide-air. La stabilisation de ces systèmes complexes dépend donc des propriétés de la pâte de géopolymère et de la mousse aqueuse d'une part, et de l'interaction entre ces deux phases d'autre part.

Par ailleurs, les propriétés fonctionnelles des mousses solides dépendent fortement de leur morphologie. La taille des ouvertures entre les pores conditionne les propriétés de transport dans ces matériaux et de propagation des ondes acoustiques. Le contrôle morphologique de la structure de la mousse permettrait donc de mieux comprendre la relation entre leur microstructure et leurs propriétés fonctionnelles.

L'objectif de cette thèse est de donner des paramètres de formulation qui permettent d'élaborer des mousses de géopolymère à morphologie contrôlée pour ensuite étudier leurs propriétés fonctionnelles en connaissance de leurs propriétés morphologiques.

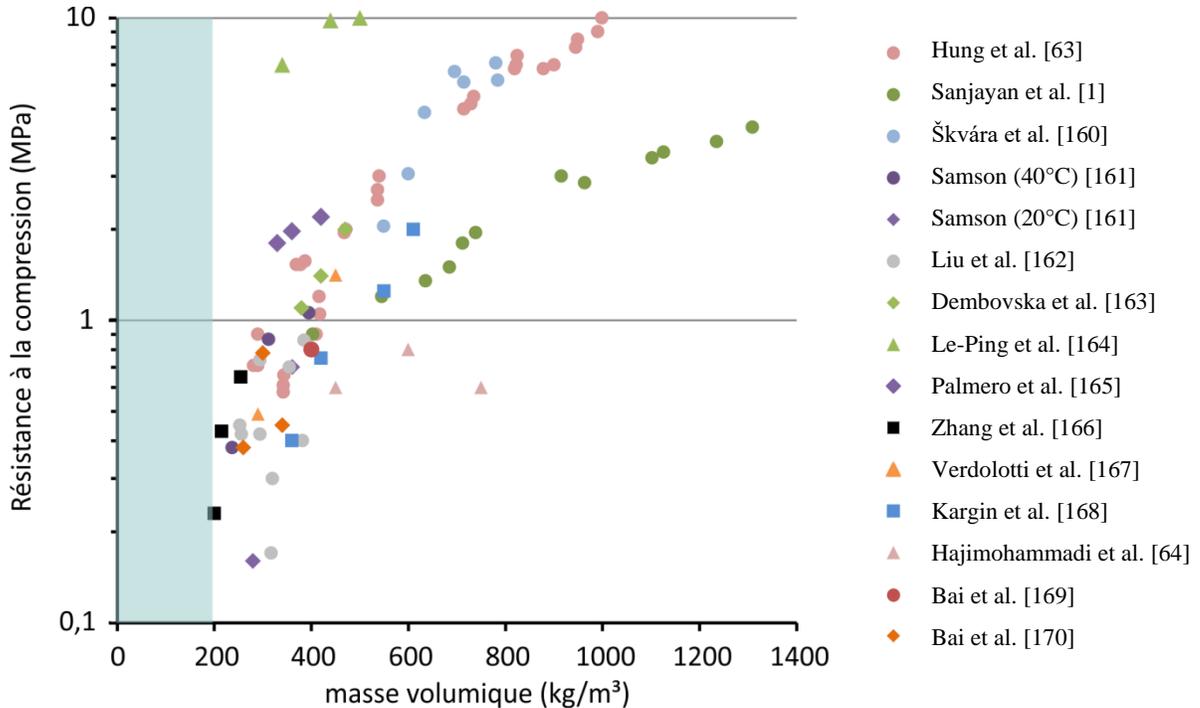


Figure 0-1 : Relation entre la résistance à la compression de mousses de géopolymère et leur masse volumique.

Dans le premier chapitre, nous nous intéressons aux propriétés et aux comportements des mousses aqueuses et du matériau géopolymère. A cause de la différence de densité entre l'air et le liquide, et la grande énergie de surface nécessaire pour la formation de la mousse, celle-ci est généralement instable et peut être facilement détruite. Des mécanismes comme le drainage gravitaire, le mûrissement qui consiste en l'échange de gaz entre les bulles et la coalescence qui est le résultat de la rupture des films entre les bulles, sont très destructeurs pour la mousse, ils ont des cinétiques différentes et dépendent des propriétés de la mousse et de ce qui la constitue. Nous nous intéressons aussi aux mousses de fluides complexes pour comprendre la stabilité des mousses dont la phase continue est composée de suspensions de particules ou de grains. A la fin de ce chapitre, nous donnerons des généralités sur le matériau géopolymère, la cinétique de la géopolymérisation et l'influence des différents paramètres de formulation.

Dans le chapitre 2, nous étudions la conception de mousses de géopolymère à morphologie contrôlée. Pour ce faire, nous choisissons la méthode de moussage qui consiste à mélanger une mousse précurseur aqueuse monodisperse de taille de bulles contrôlée, à base de

tensioactif dilué dans de l'eau, à une pâte de géopolymère. La pâte de géopolymère est préparée en mélangeant une solution de silicate de sodium à du métakaolin. Nous testons d'abord plusieurs tensioactifs de différents types par rapport à leur capacité de moussage de la solution alcaline, leur effet sur la rhéologie de la pâte de géopolymère et la stabilité de leurs mousses au contact du géopolymère. Nous montrons qu'avec le bon tensioactif, il est possible de contrôler la morphologie de la mousse et de la stabiliser jusqu'au durcissement du géopolymère. Le mécanisme le plus destructeur pour notre système est le drainage. Nous l'avons étudié de plus près en variant des paramètres comme la fraction de gaz, la taille des bulles et la concentration des particules de métakaolin dans le réseau de la mousse. Enfin, la morphologie des mousses de géopolymère solides a été caractérisée par microscopie optique et par micro-tomographie.

Dans le chapitre 3, nous investiguons si la cinétique de la prise des mousses de géopolymère est différente de celle des pâtes de géopolymère. Pour ce faire, nous utilisons la relaxométrie par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (^1H RMN), qui est une méthode non destructive permettant de sonder la mousse de géopolymère sans affecter sa morphologie. Dans un premier temps, nous nous intéressons au suivi de la prise de la pâte de géopolymère en utilisant cette méthode et en la comparant à des méthodes oscillatoires par rhéométrie et par ultrasons. Nous montrons que le suivi des temps de relaxation longitudinal et transversal permet d'identifier nettement un moment correspondant au durcissement du géopolymère, pour des pâtes de différentes compositions chimiques et températures de cure. Cette méthode permet aussi de détecter la libération d'eau à l'issue de la réaction de géopolymérisation. Nous montrons aussi que la prise des mousses de géopolymère suit la même cinétique que celle de la pâte de géopolymère, et que c'est possible de retrouver la fraction volumique d'air des mousses.

Dans le chapitre 4, nous nous intéressons à la perméabilité à l'air des mousses monodisperses de géopolymère à morphologie contrôlée. Nous montrons que la taille des ouvertures entre les pores contrôle la perméabilité de l'air. Puis nous comparons nos résultats expérimentaux à différents modèles présents dans la littérature. Finalement nous proposons un modèle qui prédit la perméabilité des mousses capillaires sur une large gamme de fractions volumiques solides.

Le chapitre 5 est consacré à l'imbibition à l'eau des mousses de géopolymère monodisperse. Nous trouvons que les modèles classiques ne prédisent pas la cinétique de l'imbibition de nos échantillons, et que l'évolution verticale du front d'eau est caractérisée par des temps d'arrêt aux ouvertures entre les pores. Nous proposons alors un modèle pour décrire cette évolution.

Finalement, le chapitre 6 s'intéresse à la caractérisation acoustique des mousses de géopolymère à morphologie contrôlée, par l'utilisation d'un tube à impédance. Nous estimons les

propriétés acoustiques de ces matériaux, en nous basant sur le modèle semi-phénoménologique de Johnson-Champoux-Allard-Lafarge (JCAL). Puis nous faisons le lien entre ces propriétés et les caractéristiques morphologiques de la mousse, en termes de taille des pores et des ouvertures entre les pores.

Chapitre 1

1. Etude bibliographique :

1.1. Introduction :

De nombreuses études s'intéressent à l'élaboration de mousses de géopolymère et à la caractérisation de leur morphologie et de leurs propriétés physico-chimiques, acoustiques et mécaniques. Dans la littérature, on trouve principalement trois méthodes : (i) le moussage chimique, (ii) le moussage mécanique et (iii) le moussage par « voie émulsion ».

(i) Moussage chimique :

Le moussage chimique consiste à introduire du gaz dans la matrice géopolymère via une réaction chimique d'un agent expansif. Ce dernier est capable de produire une structure cellulaire dans les matériaux qui subissent un durcissement ou une transition de phase, comme les polymères, les plastiques et les métaux. Le gaz formé reste piégé dans la matrice sous forme de bulles jusqu'au durcissement. Parmi les agents porogènes utilisés dans la littérature pour la fabrication de mousses de géopolymères, on trouve essentiellement des éléments purs comme l'aluminium ou le silicium contenus respectivement dans la poudre d'aluminium [1], [2] ou la fumée de silice et les cendres volantes [3], [4], ou bien du peroxyde d'hydrogène [5].

(ii) Moussage mécanique :

L'air peut aussi être entraîné mécaniquement dans la pâte de géopolymère, soit en agitant vigoureusement une pâte de géopolymère contenant un surfactant, ou bien en mélangeant la pâte à une mousse préformée. Dans ce cas, une mousse aqueuse est d'abord générée à l'aide d'un surfactant dilué dans une solution, puis mélangée mécaniquement à la pâte de géopolymère à faible vitesse pour ne pas casser les bulles [6], [7].

(iii) Moussage par « voie émulsion » :

Ce procédé consiste à fabriquer des mousses de géopolymères en utilisant des « templates » par voie émulsion. Une émulsion est fabriquée en mélangeant vigoureusement des huiles organiques ou minérales à la pâte de géopolymère. La géopolymérisation se fait alors autour des gouttes d'huiles formées [8]–[12].

Comme indiqué dans l'introduction, l'objectif de cette thèse est de fabriquer des mousses de géopolymères à morphologie contrôlée. Nous avons donc choisi d'adopter la méthode

d'entraînement d'air par l'ajout d'une mousse précurseur. En effet, si la structure de la mousse précurseuse est contrôlée, l'enjeu principal sera de conserver sa morphologie une fois introduite dans la pâte de géopolymère (chapitre 2). Dans ce qui suit, nous nous intéressons aux propriétés respectives des deux constituants de notre système : la mousse aqueuse, et le matériau géopolymère.

1.2. Les mousses aqueuses :

Les mousses sont des matériaux biphasiques où des inclusions gazeuses sont dispersées dans une phase continue liquide ou solide. Ces dernières sont sous forme de bulles ou de pores quand la phase continue est solide. La fraction volumique de la phase dispersée est assez élevée pour que les inclusions soient en contact entre elles. La fraction gazeuse nécessaire pour atteindre cette configuration est environ 0,64 qui correspond à la fraction volumique d'empilement aléatoire de billes sphériques. Cependant, comme les bulles peuvent se déformer, la phase gazeuse peut atteindre des valeurs élevées proches de 1. Les bulles ont alors des formes polyédriques, et la phase continue se trouve principalement dans les arêtes du réseau de la mousse.

1.2.1. La tension de surface :

Pour obtenir des mousses, il faut créer un grand nombre d'interfaces entre les deux phases. Celles-ci ne sont pas stables à moins de les traiter d'une façon particulière. La création d'une interface entre deux fluides augmente l'énergie libre du système proportionnellement à la surface de l'interface [13]. Cette énergie libre additionnelle est appelée tension de surface γ . La cohésion entre les molécules du même type, qui résulte des interactions de Van der Waals, assure une énergie minimale dans le système en réduisant l'énergie libre. Quand une interface est formée entre deux fluides, les molécules à l'interface ne peuvent pas réduire leur énergie libre car elles ne peuvent pas se lier aux molécules de gaz. De ce fait, l'énergie libre à l'interface est plus grande que celle présente dans le reste de la phase continue. Il en résulte l'augmentation de l'aire de l'interface. La tension de surface est donc l'énergie libre par unité de surface et elle s'écrit :

$$\gamma = \frac{\partial E}{\partial S} \quad \text{Eq. 1-1}$$

Où ∂E est la variation de l'énergie du système pour augmenter l'aire de l'interface de ∂S . La tension de surface peut-être aussi définie comme une force par unité de longueur qui tend à réduire l'aire de l'interface.

1.2.2. La loi de Laplace :

Au passage d'une interface plane entre deux fluides en contact, la pression dans les deux fluides est continue, mais si cette interface est courbe, on constate un saut de pression dû à la tension de surface. La différence de pression entre les deux fluides est appelée la pression capillaire elle est donnée par la loi de Laplace :

$$P_c = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad \text{Eq. 1-2}$$

où R et R' sont les deux rayons de courbure extrêmes le long de cette interface. Dans le cas d'une bulle isolée dans un liquide, la tension de surface tend à réduire la taille de la bulle, les deux rayons de courbure extrêmes sont égaux et la pression capillaire devient :

$$P_c = P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Eq. 1-3}$$

1.2.3. Les tensioactifs :

Les tensioactifs sont des molécules qui diminuent la tension superficielle en diffusant dans l'interface liquide-gaz. Ces molécules sont généralement amphiphiles, c'est-à-dire composées de deux parties différentes : l'une hydrophile (tête polaire) et l'autre hydrophobe ou lipophile (queue). Quand ces molécules se trouvent à l'interface gaz-eau, elles s'organisent de façon à ce que leur partie hydrophile soit dans l'eau et leur partie hydrophobe soit dans la phase gazeuse en formant des monocouches comme celles présentée sur la Figure 1-1.

Quand la concentration en tensioactif augmente, la tension superficielle diminue jusqu'à une valeur minimale. Cette valeur minimale est atteinte quand le tensioactif est à la concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de cette valeur de concentration, les molécules de tensioactifs forment des micelles en regroupant leurs queues hydrophobes et en les séparant de l'eau par les têtes polaires (Figure 1-1). L'augmentation de la concentration au-delà de la CMC n'a alors plus d'impact sur la tension superficielle [13], [14]. Par ailleurs, dans le cas d'un film, la répulsion de nature stérique ou électrostatique (si les molécules de tensioactifs sont chargées) entre les couches de tensioactifs adsorbés sur ces deux interfaces s'oppose à la rupture du film [13], [15], [16]. Les tensioactifs jouent donc un grand rôle dans la stabilité des mousses. Le poids du tensioactif influe sur son comportement. Les molécules de tensioactifs lourdes (comme les protéines) diffusent plus lentement du bulk de la solution aux interfaces, et ne produisent pas beaucoup de mousses ; en revanche, la mousse créée par ces tensioactifs est plus stable dans le temps, car les molécules adsorbées aux interfaces se désorbent difficilement [17]. Les tensioactifs de taille plus petite diffusent plus rapidement dans les interfaces ce qui permet un moussage plus

efficace, et une élasticité de surface plus importante mais les mousses générées sont moins stables dans le temps.

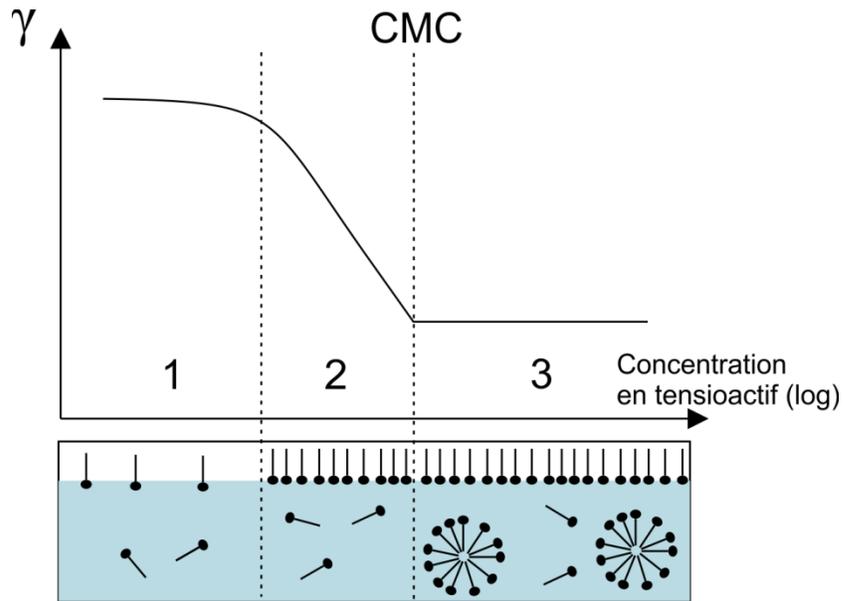


Figure 1-1 : Effet de la concentration en tensioactif sur la tension de surface d'une interface air-eau et sur la distribution des molécules tensioactives (échelle logarithmique).

1.2.4. La structure des mousses aqueuses :

La structure de la mousse aqueuse dépend de sa fraction volumique liquide $\phi_l = \frac{V_{liquide}}{V_{mousse}}$. Quand la fraction volumique liquide est supérieure à une valeur précise ϕ_l^* , les bulles sont dispersées dans la solution et ne se touchent pas, et leur forme est parfaitement sphérique. On parle alors d'un liquide bulleux. La fraction volumique critique ϕ_l^* dépend de la structure de l'empilement des bulles, elle est égale à 0,36 dans le cas d'un empilement de sphères dures, et elle diminue quand les empilements deviennent plus ordonnés. Quand la fraction liquide diminue, les bulles se touchent et se déforment pour réduire leur énergie de surface. Leurs formes sont alors écrasées au niveau des contacts, où elles partagent des films délimités par deux interfaces liquide/gaz. Tant que la fraction liquide est supérieure à 0,05, on parle de mousse humide. Pour des valeurs inférieures de fraction liquide, on est dans le cas d'une mousse sèche. Les bulles sont encore plus déformées et prennent une forme polyédrique.

Dans la phase continue, le liquide circule librement. Les films s'intersectent trois par trois, formant des canaux liquides d'épaisseurs non nulles, et dont les sections sont des triangles aux côtés concaves. Ces canaux sont appelés bords de Plateau, du nom du physicien belge Joseph Antoine Ferdinand Plateau. Les bords de Plateau s'intersectent aux coins des bulles de forme polyédrique en constituant des nœuds ou vertex.

La morphologie des mousses sèches est définie localement par trois lois, appelées les lois de Plateau [18], qui assurent la minimisation de la surface et la conservation du volume des bulles :

- 1) Chaque film séparant deux bulles a une courbure moyenne constante, fixée par la loi de Laplace (Eq. 1-2) ;
- 2) Les films s'intersectent toujours à trois aux arêtes (bords de Plateau) formant des angles de 120° ;
- 3) A chaque nœud, quatre bords de Plateau se croisent et forment des angles de $109,5^\circ$.

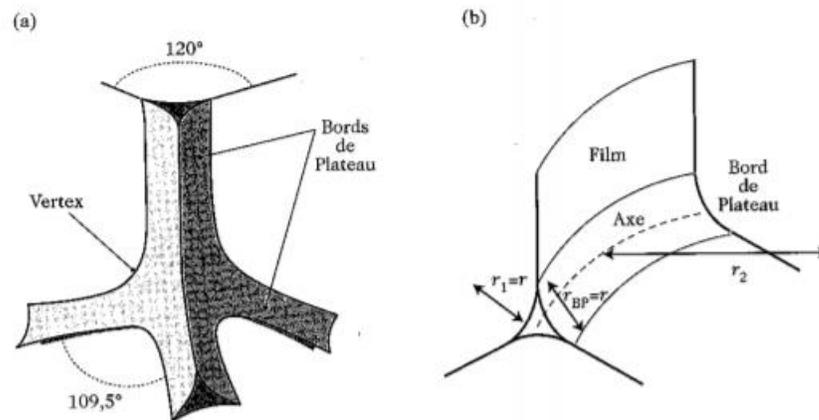


Figure 1-2 : (a) structure d'un nœud connecté à trois bords de Plateau, illustrant la 2^{ème} et 3^{ème} lois de Plateau. (b) schéma représentant un bord de Plateau où r est le rayon de courbure. Figure tirée de [13].

1.2.5. La stabilité des mousses :

La structure des mousses évolue dans le temps, plusieurs mécanismes viennent déstabiliser et détruire la morphologie initiale de la mousse. Le liquide de la mousse peut drainer sous l'effet de la gravité, vu la différence de densité entre la phase liquide et la phase gazeuse. Aussi, le murissement et la coalescence tendent à réduire la quantité des interfaces et donc l'énergie de surface de la mousse en rendant les bulles plus grosses.

1.2.5.1. Le drainage :

Le drainage consiste en l'écoulement du liquide interstitiel de la mousse vers le bas et le déplacement des bulles de gaz vers le haut de la mousse sous l'effet de la gravité. La fraction liquide de la mousse qui s'assèche diminue. Pour modéliser ce phénomène, on peut se référer à la loi de Darcy en assimilant la mousse à un matériau poreux de perméabilité k , soumis à un gradient de pression $\vec{\nabla}P$: $\vec{v} = -\frac{k}{\mu_i} \vec{\nabla}P$, où μ_i est la viscosité du liquide interstitiel. Dans la

mousse le gradient de pression est le résultat de la compétition entre la gravité et la pression osmotique du système. En s'inspirant de la loi de Darcy, la vitesse d'écoulement du liquide de la mousse peut être écrite :

$$\vec{v} = -\frac{k(\phi_g)}{\mu_i} (\vec{\nabla}\Pi(\phi_g) - \rho_i \vec{g}) \quad \text{Eq. 1-4}$$

La perméabilité de la mousse dépend de la fraction de gaz $\phi_g = 1 - \phi_l$, de la taille des bulles, et de la nature des tensioactifs. Elle peut être modélisée de diverses façons [13], [19]. L'équation de drainage est obtenue par l'équation de la conservation de la masse de liquide, en considérant que la variation de la masse liquide dans un volume de mousse donné est égale et opposée au flux de liquide sortant :

$$\frac{d\phi_l}{dt} + \text{div}(\phi_l \vec{v}) = 0 \quad \text{Eq. 1-5}$$

Le drainage libre d'une mousse liquide se fait en deux temps. Au début, un front de drainage progresse du haut vers le bas de la mousse à vitesse constante. Dans un second temps, et lorsque le front de drainage a atteint le pied de la mousse, on constate que la vitesse de drainage diminue à cause de l'apparition d'un gradient capillaire. A l'équilibre hydrostatique, la fraction liquide est imposée à partir de l'équation de drainage et dépend de la hauteur :

$$\phi_l(z)^{-1/2} = \phi_l(0)^{-1/2} + z\rho_l g \frac{1,74R_b}{\gamma} \quad \text{Eq. 1-6}$$

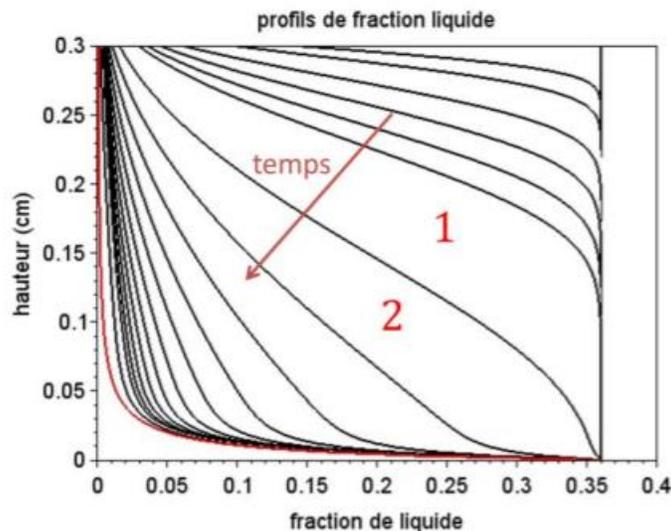


Figure 1-3 : Variation de la fraction liquide dans une colonne de mousse de 30cm de hauteur avec une fraction initiale de gaz de 0,64. Les deux régimes de drainages sont illustrés. La courbe rouge est tirée de l'Eq. 1-6. Figure tirée de [20].

1.2.5.2. Le mûrissement :

Le mûrissement est le transfert de gaz entre deux bulles voisines à cause de la différence de pressions de Laplace entre celles-ci. Le gaz va des petites bulles où la pression est élevée aux grandes bulles de plus petite pression en traversant les films qui les séparent. La taille des petites bulles continue à diminuer jusqu'à leur disparition. Ainsi, le nombre total de bulles dans la mousse diminue au cours du temps, et la taille moyenne de celle-ci augmente. Le mécanisme se fait selon deux régimes. Le premier est un régime transitoire où les bulles mûrissent localement, et le deuxième régime est appelé le régime auto-similaire, dans lequel le rayon d'une bulle décroît proportionnellement à la racine du temps. Le temps caractéristique de décroissance individuelle est estimé par :

$$t_c = \frac{\langle V \rangle^{2/3}}{bD_{eff}} \quad \text{Eq. 1-7}$$

où $\langle V \rangle$ est le volume moyen initial de la bulle, D_{eff} est un coefficient de diffusion effective et b est un nombre proche de l'unité.

La cinétique du mécanisme du mûrissement dépend de plusieurs caractéristiques [13]. Premièrement, la morphologie initiale de la mousse. Si la mousse est initialement monodisperse, le mûrissement est très faible au début pendant une période d'induction suivi par le régime transitoire et enfin le régime auto-similaire. Aussi, la nature du tensioactif affecte la cinétique du mûrissement en contrôlant l'épaisseur des films : plus les films sont épais, moins ils sont perméables et plus le mûrissement est lent. Les tensioactifs peuvent aussi augmenter l'élasticité des films ce qui réduit aussi le mûrissement [19]. Par ailleurs, si le gaz est très soluble dans la solution, le mûrissement sera plus rapide. Aussi, plus la taille de bulles est petite, plus le mûrissement est rapide.

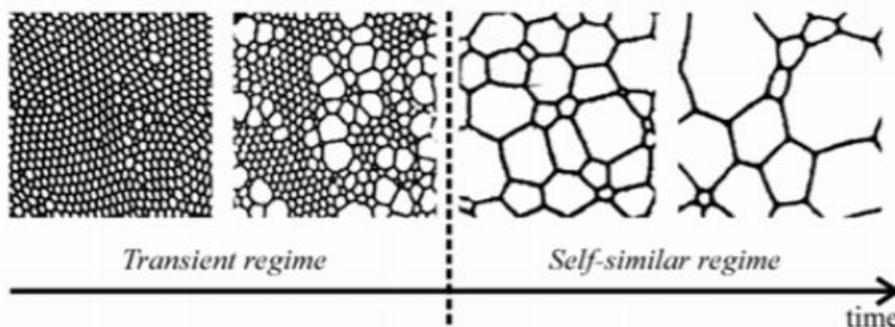


Figure 1-4 : Illustration des régimes deux régimes du mûrissement, transitoire et auto-similaire. Figure tirée de [13].

1.2.5.3. La coalescence :

La coalescence désigne la rupture d'un film entre deux bulles voisines. C'est l'un des mécanismes destructeurs de la mousse. Pour qu'un film soit stable, il faut que des forces répulsives significatives soient présentes entre ses deux interfaces afin de produire une pression de disjonction qui s'oppose à la succion capillaire exercée par les bords de Plateau. Cette pression de disjonction est due aux deux monocouches de tensioactifs placés sur chacune des interfaces du film qui se repoussent électrostatiquement (dans le cas de tensioactifs ioniques) ou par répulsion stérique. Cette répulsion est augmentée par la présence de micelles de tensioactifs non absorbées entre les interfaces du film. Sans cette force de disjonction, l'épaisseur du film tend vers zéro et le film se rompt [13], [19]. Cependant, une pression de disjonction faible n'est pas la seule cause qui peut impliquer la rupture d'un film. En effet, des effets dynamiques dans les films provoquent des fois leur rupture.

1.2.6. Les mousses de fluides complexes :

Les mousses de fluides complexes comprennent trois phases : le gaz, le liquide (la phase continue) et des objets suspendus, comme des particules ou des gouttelettes. Plusieurs expériences ont montré que les mousses de fluides complexes (mousses de grains ou d'émulsion par exemple) présentent une stabilité remarquable pendant plusieurs dizaines d'heures, résistant ainsi aux mécanismes de vieillissement tels que le drainage, le murissement et la coalescence.

Les travaux de Ramsden [21] et Pickering [22] ont montré qu'il est possible de stabiliser des mousses ou des émulsions en y ajoutant des particules solides hydrophobes. Cette stabilité est obtenue grâce à l'adsorption des particules sur les interfaces liquide-air des bulles, sous certaines conditions de taille et de mouillabilité [23], [24]. Aux interfaces, les particules s'organisent alors en monocouches. Les films des mousses obtenues avec ces systèmes sont alors formés de bicouches (une monocouche à chaque interface du film), ou éventuellement d'une monocouche, selon la mouillabilité des particules. Ces configurations confèrent aux bulles une bonne stabilité contre la coalescence [25], en bloquant l'amincissement des films ainsi recouverts [24], [26].

Les particules adsorbées peuvent aussi contrer le murissement. En effet, quand la taille d'une bulle diminue, son aire diminue également, ce qui, dans le cas des bulles « en armure de particules », implique soit de désorber les particules, soit de plisser l'interface. Le moteur capillaire du mûrissement n'est généralement pas suffisant pour permettre l'un ou l'autre de ces cas de figure. En revanche, l'interface « libre » située entre les particules peut alors adopter une configuration géométrique décrite par une courbure nulle, ce qui annule le moteur du

mûrissement. Les particules servent alors de support solide à l'interface pour générer cette configuration particulière [27], [28], et forment par ailleurs une coque élastique, dont la résistance mécanique s'oppose aux déformations que pourraient engendrer les différences de pression capillaire [25], [29].

Les particules hydrophiles quant à elles, se logent dans le réseau liquide de la mousse. Les particules dont la taille est supérieure au micron sont rapidement expulsées des zones de contacts entre bulles, tandis que les particules de plus petite taille peuvent se trouver coincées dans les films, formant des structures en plusieurs couches qui constituent une barrière contre la coalescence [30], [31], le temps qu'elles finissent par être expulsées. Le drainage peut être fortement réduit grâce à l'augmentation de viscosité, et éventuellement de la contrainte seuil, des suspensions ainsi confinées dans le réseau de la mousse [32], [33].

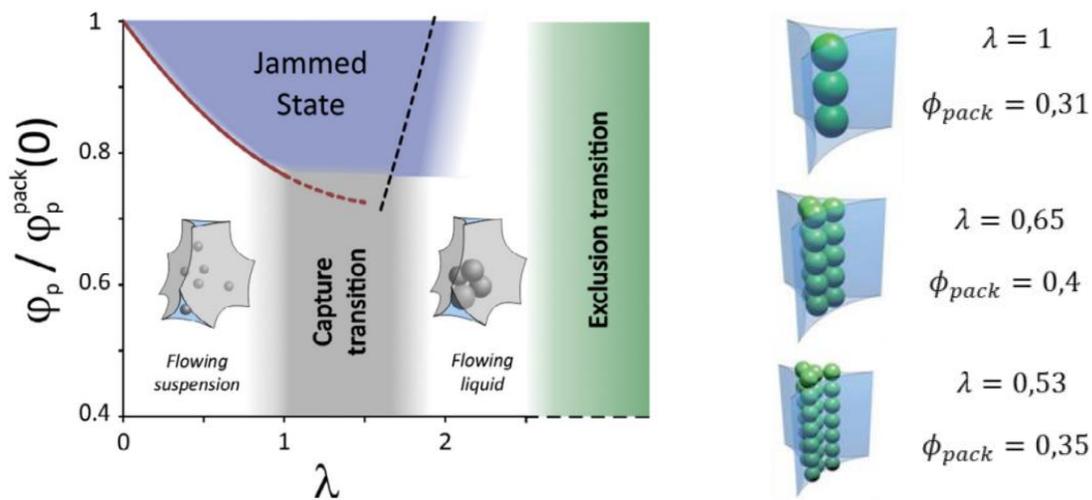


Figure 1-5 : A gauche, diagramme des régimes de drainage de mousses de particules hydrophiles en fonction du paramètre de confinement λ , défini comme le rapport entre la taille des particules et la taille des bords de Plateau, et de la fraction volumique ϕ_p des particules dans le liquide de la mousse (ϕ_p est divisé par la fraction volumique d'empilement $\phi_p^{pack}(0)$ des particules en milieu infini).

Les mousses de particules hydrophiles ont une grande stabilité vis-à-vis du drainage, quand leur taille est comparable à la taille des constriction du réseau liquide situé entre les bulles. Haffner et al [34], [35] ont étudié le drainage de mousse de suspensions modèles, en utilisant des billes sphériques hydrophiles de taille uniforme. La Figure 1-5 résume les régimes de drainage observés pour ces systèmes.

Le drainage dépend du paramètre de confinement λ , qui est le rapport entre la taille de la particule et la taille intérieure du bord de plateau. La relation entre le paramètre λ et la fraction liquide de la mousse, la taille D_b des bulles et la taille d_p des particules, a été donnée par Louvet et al. [36] pour $0 \leq \lambda \leq 0,26$:

$$\lambda = \frac{d_p}{D_b} \times \frac{1 + 0,57(1 - \phi_g)^{0,27}}{0,27(1 - \phi_g)^{1/2} + 3,17(1 - \phi_g)^{2,75}} \quad \text{Eq. 1-8}$$

Quand $\lambda \leq 1$, les particules s'écoulent librement, avec le liquide suspendant, dans le réseau des bords de plateau et des nœuds. La vitesse de drainage diminue quand la fraction volumique en particules augmente et s'annule pour une valeur critique ϕ_p^{max} . Les particules sont alors collectivement bloquées : on parle de « jamming ». La fraction critique ϕ_p^{max} dépend de la géométrie des particules, comme observé pour les suspensions en milieu infini, mais il a été montré qu'elle diminue significativement quand λ augmente. Cette dépendance est expliquée par la forme particulière du réseau de la mousse (bords de plateau et nœuds). En effet, les particules ne peuvent pas remplir tout l'espace offert par ce réseau, sont exclues des zones de « coin », et se concentrent davantage dans les zones centrales (voir la Figure 1-5). La viscosité de la suspension μ est donnée par la relation de Krieger-Dougherty, faisant apparaître la dépendance en ϕ_p et en λ :

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi_p}{\phi_p^{max}(\lambda)} \right)^{-2,5\phi_p^{max}(\lambda)} \quad \text{Eq. 1-9}$$

où μ_0 est la viscosité du liquide suspendant.

Quand λ est supérieur à 1, les particules sont individuellement bloquées dans les nœuds, tandis que le liquide est libre de s'écouler. Cet écoulement est néanmoins fortement ralenti par l'encombrement du réseau par les particules. Par rapport au mécanisme de blocage évoqué plus haut, le blocage est ici opérant dès les faibles concentrations en particules.

Ces travaux ont montré l'importance du paramètre de confinement λ et de la fraction d'empilement critique des particules ϕ_p^{max} dans le contrôle du drainage des mousses. La nature des particules, leur taille et leur morphologie doit affecter cette fraction.

1.3. Le géopolymère :

Le terme géopolymère a été introduit dans les années 70 par le scientifique français et l'ingénieur Joseph Davidovits. Il est appliqué à une classe de matériaux inorganiques solides synthétisés par la réaction chimique entre une poudre d'aluminosilicates et une solution alcaline à température ambiante [37]. Ces matériaux ont été développés à l'origine comme des matériaux résistants au feu, alternatifs aux polymères thermodurcissables après une série d'incendie qui a

frappé l'Europe. Ils ont eu depuis de nouvelles applications comme : le revêtement pour la protection contre le feu des paquebots de croisière, résines dans les composites en fibres de carbone à haute température, dans la protection thermique des structures en bois, colle résistante à la chaleur, réfractaire monolithique, et dans d'autres applications spécialisées. Le matériau géopolymère a ensuite trouvé une application dans le domaine de la construction après que plusieurs études ont montré qu'il est possible de générer des matériaux géopolymères de haute performance par l'activation alcaline de cendres volantes (un sous-produit de la combustion de charbon) [38]. Dans la littérature, on trouve d'autres appellations pour ce type de matériaux : « polymères minéraux », « polymères inorganiques », « verres de polymères inorganiques », « céramique par activation alcaline » ...

1.3.1. Structure du géopolymère :

Le géopolymère à base de métakaolin est un système modèle qui convient aux études expérimentales ayant pour but de comprendre les mécanismes de géopolymérisation, car il contient peu d'impuretés. Les premières études de Davidovits ont, en effet, porté sur la réaction d'un métakaolin avec une solution d'hydroxyde alcalin ou de silicate alcalin [39]. Les mécanismes révélés par la géopolymérisation du métakaolin peuvent servir pour comprendre des systèmes plus complexes à base d'autres matériaux. Dans la suite, nous nous intéresserons aux structures obtenues par ce type de matériau.

La silice (SiO_2) et l'alumine (Al_2O_3) présents dans le matériau précurseur réagissent dans le milieu très alcalin, et s'organisent dans une structure 3D en partageant des atomes d'oxygène, et en formant des liaisons du type Si-O-Al-O ; Si-O-Al-O-Si-O ou Si-O-Al-O-Si-O-Si-O [37]. Ainsi, la structure fondamentale du géopolymère est un réseau tridimensionnel constitué d'un assemblage de tétraèdres de SiO_4 et de MAl_2O_4 (où M est un cation monovalent issu de la solution d'activation du type Na^+ ou K^+). Davidovits a proposé une structure géopolymère, présentée sur la Figure 1-6a, en utilisant des modèles basés sur les zéolites [39]. Rowles et al. [40] ont ensuite proposé un autre modèle qui place l'eau et les cations, initialement contenus dans la solution alcaline, dans le réseau tridimensionnel (Figure 1-6b). Son modèle est basé sur celui de Davidovits et vient améliorer celui émis par Barbosa et al. [41]. En plus du réseau géopolymère formé, on peut trouver au sein de cette phase des particules du précurseur non réagies et de l'eau contenue dans le réseau poreux (Figure 1-6b). Le géopolymère présente des ressemblances d'ordre structurel avec les matériaux zéolitiques. Dans certains cas – particulièrement en présence d'une grande quantité d'eau et un ratio Si/Al faible- il y a formation de nano-cristaux visibles de zéolites dans le gel de géopolymère.

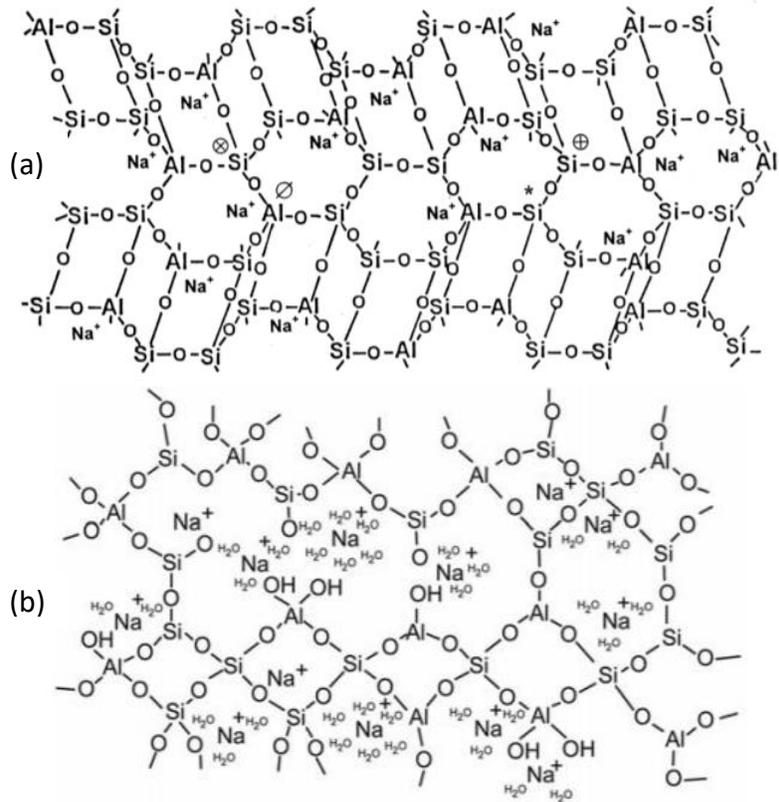


Figure 1-6: (a) modèle de la structure du géopolymère à base de métakaolin, proposé par Davidovits[39]. (b) Modèle proposé par Rowles et al. [40] de la structure géopolymère basé sur un modèle de Barbosa et al.[41].

1.3.2. Mécanismes de la géopolymérisation :

La réaction de géopolymérisation du métakaolin a été résumée en 4 étapes par Provis et al. [42] :

- 1- L'attaque alcaline de la structure de métakaolin libère les silicates et les aluminates dans la solution. L'aluminium de coordination V et VI est converti en aluminium de coordination IV [43]. La dissolution de l'aluminium a lieu avant celle du silicium [44]. Ceci est prouvé par la présence de particules de métakaolin à plus faible teneur en aluminium à la fin de la réaction [45].
- 2- Interaction entre les espèces dissoutes et les espèces initialement présentes dans la solution d'activation pour former des oligomères d'aluminosilicates.
- 3- La dissolution des espèces jusqu'à ce que la concentration des aluminates dissous soit assez élevée pour déstabiliser la solution alcaline, ce qui conduit à la précipitation des espèces dissoutes et à la formation de gel. La dissolution continue en parallèle, ce qui cause une compétition entre les deux processus.

- 4- Le gel de géopolymère croît jusqu'à la solidification de la pâte. La cinétique dépend fortement de la température, de la formulation et de la présence d'impuretés. La prise peut être instantanée comme elle peut prendre plusieurs jours, en fonction de la composition de la pâte et des conditions de cure. La réaction peut continuer au-delà du durcissement du matériau, résultant en un gain en résistance mécanique et le développement de cristaux de zéolites parfois [46].

Toutefois, Davidovits et d'autres chimistes [47]–[50] décrivent la géopolymérisation d'une autre manière en insistant sur le processus de polymérisation qui consiste en la combinaison entre plusieurs petites molécules connues sous le nom d'oligomère pour constituer un réseau lié par des liaisons covalentes. Selon Davidovits, la géopolymérisation se fait suivant les étapes suivantes : l'alcalination des aluminosilicates dans la solution alcaline et la formation d'aluminium tétravalent, suivie de la dépolymérisation des chaînes de silicates présentes dans le métakaolin et dissolution des espèces, puis la formation d'oligomères. Ces oligomères subissent une polycondensation et une réticulation puis on assiste à la constitution d'un réseau de plus grandes molécules, accompagnée d'une déhydroxylation et une libération de l'eau, pour que finalement le géopolymère se solidifie. Bien que le produit de géopolymérisation soit amorphe et ressemble à un gel, il a une structure bien définie sous forme de micelles nanométriques [47].

Même si les terminologies diffèrent, elles décrivent le même phénomène. En effet, l'activation, la précipitation et la nucléation décrite par les cimentiers devient réaction, oligomère et polycondensation chez les chimistes. Le débat entre les deux approches persiste, et il n'y a pas encore de voie dominante.

1.3.3. Influence des ratios :

Les propriétés des géopolymères dépendent de la formulation en termes de quantité des réactifs dans le mélange, leur nature chimique et des ratios entre les différentes espèces chimiques. Pour rendre compte de la composition chimique, on peut décrire le système par les ratios molaires ou massiques entre les différentes espèces qui le constituent : Si/Al, SiO₂/Na₂O₃, H₂O/Na₂O, Na₂O/Al₂O₃.

Le rapport Si/Al a une grande influence sur les propriétés mécaniques finales. En effet, l'augmentation du rapport Si/Al implique que les grains de métakaolin sont moins bien dissous, mais la résistance mécanique est meilleure. Duxson et al. [46] montrent que les géopolymères à ratio Si/Al > 1,65 sont plus denses et plus homogènes, et leurs pores sont plus fins. La résistance mécanique optimale a été obtenue pour un ratio Si/Al = 1,9, et qu'au-delà de cette valeur, il y a une chute de la résistance mécanique, à cause des particules de métakaolin non dissoutes qui

créent des zones de faiblesse dans la matrice. De Silva et al.[51] montrent aussi que les microstructures correspondantes au haut rapport de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont plus homogènes et plus denses.

Par ailleurs, il a été montré que l'étendue de la réaction dépend de Na/Al plus qu'elle ne dépend de la température ou de Si/AL . Rahier et al. [48] ont montré par calorimétrie différentielle à balayage que pour chaque atome d'Al présent dans le métakaolin de la pâte de géopolymère, un cation de la solution alcaline doit être présent. Puisque l'aluminium est coordonné dans une structure tétraédrique, il est chargé négativement, et donc la présence de Na^+ à un rapport 1 sur 1 est nécessaire pour assurer la compensation de la charge négative introduite par les groupes AlO_4 . Ainsi, si le ratio $\text{Na}/\text{Al} < 1$, alors il reste du métakaolin non réagit dans le mélange. Pour que la réaction soit complète il faut donc un ratio Na/Al correspondant à 1. Cette valeur du ratio Na/Al correspond à la résistance mécanique optimum que peut atteindre le géopolymère. Le métakaolin non réagi réduit la résistance finale dans le cas $\text{Na}/\text{Al} < 1$, et dans le cas contraire, l'excès en solution est distribué de façon homogène dans le mélange et ne contribue pas à cette résistance. Le même résultat a été confirmé par Zhang et al. [52].

Le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ renseigne sur la quantité d'eau présente dans le système. L'eau constitue le milieu réactionnel de la géopolymérisation. Elle est consommée lors de la dissolution des aluminosilicates puis restituée pendant l'étape de la polycondensation. Elle se met dans la porosité du matériau final. Elle est ainsi liée à la porosité finale du matériau. La quantité d'eau dans le système est importante aussi pour le gâchage et la mise en œuvre du matériau. Cependant quand elle est trop élevée, elle ralentit la réaction de géopolymérisation, et peut réduire la résistance mécanique du matériau final [41].

1.4. Conclusion :

Dans ce premier chapitre, nous avons vu que les mousses sont des structures instables caractérisés par un grand nombre d'interfaces et une grande énergie libre. Elles subissent des mécanismes de déstructuration qui ont des cinétiques différentes : le drainage sous effet de la gravité et le murissement et la coalescence qui œuvrent à minimiser l'énergie libre de ces systèmes. En y introduisant des particules, les mousses deviennent plus complexes et leur comportement dépend de la nature de ces particules et de leurs tailles. Par ailleurs, le géopolymère est le produit de la réaction chimique entre des aluminosilicates et une solution basique. Sa formulation, ou plus spécifiquement les ratios entre ses différents composants chimiques, a une influence sur sa cinétique de durcissement et sa rhéologie. Dans la suite, nous nous intéresserons à l'étude de la stabilité des mousses de suspension de géopolymère à base de métakaolin en fonction des propriétés distinctes des mousses aqueuses et du géopolymère.

Chapitre 2

2. Elaboration de mousses de géopolymère à morphologie contrôlée

2.1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de produire des mousses de géopolymère aux caractéristiques morphologiques contrôlées, à partir de suspension de métakaolin. Pour y parvenir, nous exploiterons les résultats établis pour les mousses de suspensions modèles, présentés dans le chapitre 1. Il sera nécessaire de s'intéresser à plusieurs questions préliminaires : quel est le surfactant adéquat pour le moussage de notre système ? Quel est l'effet du surfactant sur le comportement rhéologique de la pâte ? Dans ce chapitre, nous tenterons de répondre à ces questions et de montrer que le contrôle de la morphologie de la mousse de suspension de métakaolin est bien possible, mais sous certaines conditions.

2.2. Matériaux utilisés :

2.2.1. Source d'aluminium :

Il existe plusieurs sources d'aluminium utilisables pour la fabrication de géopolymère. Il peut s'agir de sources naturelles, comme les argiles, ou de sources industrielles issues des déchets de l'industrie, comme les cendres volantes ou les laitiers de hauts fourneaux [27], [53], [54]. Dans cette étude nous avons choisi de travailler avec du Métakaolin (MK) pour sa simplicité chimique. En effet il est très réactif et contient peu d'impuretés. Il est aussi très abondant dans la nature et largement étudié.

Le métakaolin (MK) utilisé est l'Argical M 1200s, fourni par AGS Minéraux (France). Il est issu de la calcination flash d'une argile kaolinique du bassin des Charentes. Comme indiqué par le fournisseur, sa surface spécifique (BET) est de $19 \text{ m}^2/\text{g}$, son diamètre moyen en masse est $d_p \approx 2 \text{ }\mu\text{m}$, et sa masse volumique est $2,2 \text{ kg}/\text{m}^3$. Sa composition chimique est détaillée dans le Tableau 2-1:

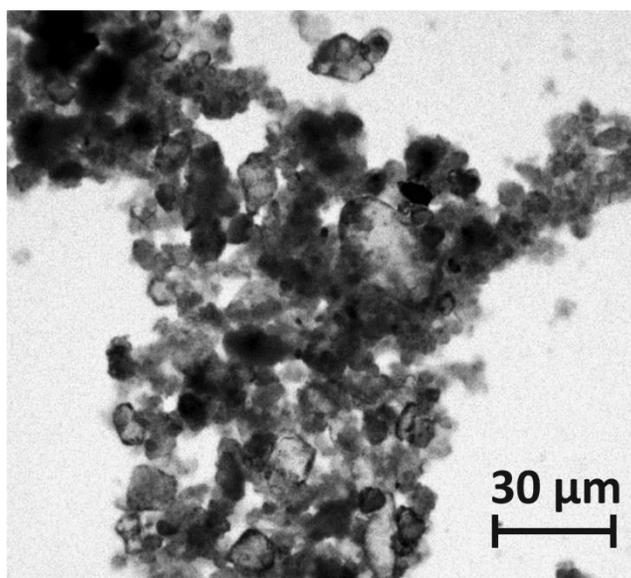


Figure 2-1 : Particules de Métakaolin observées au microscope, après séchage d'une suspension diluée dans l'eau.

Argical M 1200s	Composant chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O+Na ₂ O	CaO+MgO
	%m	55,0	39,0	1,8	1,5	1,0	0,6

Tableau 2-1 : Composition chimique de l'Argical M 1200s telle que fournie par le fournisseur.

Sous le microscope, les particules du métakaolin Argical M1200s présentent une forme aplatie (Figure 2-1). Leur taille varie entre 1 et 5 μm , avec présence de particules de plus grande taille, 10 μm , et d'autres moins fréquentes allant jusqu'à 30 μm .

2.2.2. Solution basique:

Le second réactif est une solution de silicate de sodium. Elle est obtenue en diluant une solution commerciale de silicate de sodium dans une solution d'hydroxyde de sodium. La solution commerciale de silicate de sodium est fournie par MERCK KGaA, ses composants chimiques sont les suivants : Na₂O à 8%*m* et SiO₂ à 27%*m*. La solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) est obtenue en dissolvant des pastilles de NaOH dans de l'eau à une concentration massique de 35%*m*. On laisse reposer le mélange pendant 24h au minimum avant utilisation.

Les ratios molaires qui caractérisent la solution de silicate de sodium sont $H_2O/Na_2O = 14,68$ et $SiO_2/Na_2O = 1,01$. Bourlon [55] a proposé une relation donnant la densité des solutions de silicate de sodium à partir des ratios molaires qui les caractérisent :

$$\rho_l = 1 + k_1 \frac{Na_2O}{H_2O} + k_2 \frac{SiO_2}{Na_2O} \cdot \frac{Na_2O}{H_2O} + k_3 \left(\frac{SiO_2}{Na_2O} \cdot \frac{Na_2O}{H_2O} \right)^2 \quad \text{Eq. 2-1}$$

avec $k_1 = 4,117$, $k_2 = 1,987$ et $k_3 = -3,805$

En utilisant cette formule, on trouve que la densité de la solution de silicate de sodium est de $1,4 \text{ kg/m}^3$, ce que nous avons pu vérifier expérimentalement.

La viscosité de la solution de silicate ainsi obtenue a été mesurée avec un rhéomètre (Malvern Kinexus Ultra+), en utilisant des plans lisses parallèles, en imposant une rampe de taux de cisaillement allant de 10^{-3} à 100 s^{-1} . Elle vaut $\mu_0 = 0,069 \text{ Pa.s}$.

2.2.3. Pâte de géopolymère / suspension de métakaolin :

Les pâtes de géopolymère sont fabriquées par le gâchage d'une masse m_{MK} de métakaolin avec une masse m_l de la solution basique, à 100 rpm pendant 5min à l'aide d'un agitateur mécanique. On obtient alors une suspension de métakaolin, où le silicate de sodium est le liquide suspendant. La composition de la suspension est caractérisée soit par le rapport $L/S = m_l/m_{MK}$, soit par sa fraction volumique en particules, calculée comme suit :

$$\varphi_p = \left(1 + \frac{\rho_{MK} L}{\rho_l S} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 2-2}$$

Pour étudier l'effet de la concentration en particules sur la stabilité des mousses de géopolymère, nous avons fait varier le rapport L/S entre 1,75 et 4, ce qui correspond à des concentrations en particules de métakaolin $\varphi_{p,0}$ comprises entre 0,14 et 0,27. L'indice "0" fait référence à la valeur initiale de ce paramètre, i.e. correspondant à la préparation de la suspension. Les ratios molaires Si/Al et Na_2O/Al_2O_3 varient de 1,8 à 2,5 et de 1,2 à 2,7 respectivement.

2.2.3.1. Détermination de la fraction d'empilement :

Nous avons vu dans le chapitre 1, section 1.2.6 que la valeur critique φ_p^{max} de la fraction volumique en particules est une donnée importante pour le drainage des mousses de suspension, et plus généralement pour leur stabilité. Nous avons donc commencé par déterminer φ_p^{max} à partir d'essais de rhéologie sur des pâtes de géopolymère à différentes fractions volumiques φ_p de métakaolin. Nous avons utilisé l'outil Vane et la température a été fixée à 10°C afin de retarder la réaction de géopolymérisation. La Figure 2-2 présente le résultat de ces mesures, montrant d'abord une augmentation d'un facteur 10 lorsque φ_p augmente de 0 à 20% environ, puis une divergence de la viscosité à l'approche de $\varphi_p^{max} \approx 31\%$.

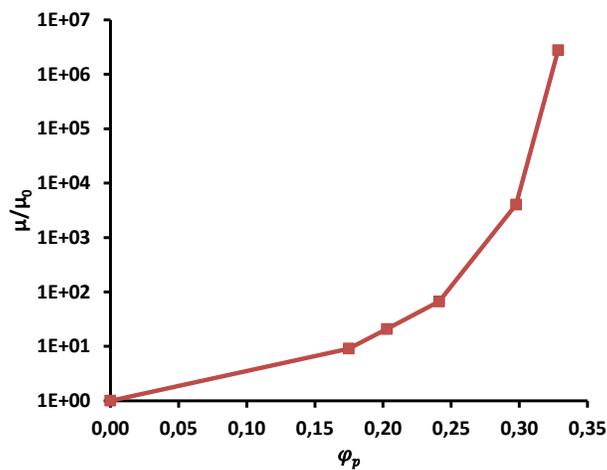


Figure 2-2 : Rapport entre la viscosité de suspensions de métakaolin et de la solution activante ($H_2O/Na_2O = 14,68$ et $SiO_2/Na_2O = 1,01$) en fonction de la fraction volumique en particules de métakaolin.

2.2.3.2. Prise de la pâte de géopolymère :

L'étude de l'évolution du module élastique G' de la pâte de géopolymère au cours du temps permet de suivre la cinétique de la prise du géopolymère (Figure 2-3). Pour une pâte caractérisée par $L/S=2,0$ et maintenue à 21°C, on constate une première augmentation rapide de G' , suivie d'une augmentation beaucoup plus lente qui dure quelques heures (phase d'induction), puis une augmentation très marquée qui correspond au début de la période de phase de polycondensation et qui s'accompagne du durcissement du matériau. La prise survient donc après 2,8h du début mélange entre le métakaolin et la solution basique, pris comme origine du temps. Le chapitre 3 est dédié au suivi de la cinétique de prise de la pâte et de la mousse de géopolymère.

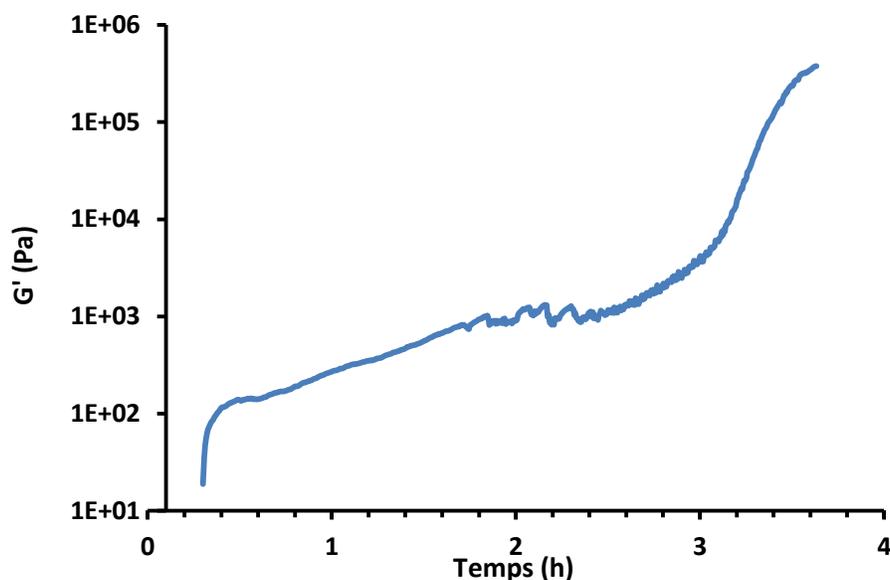


Figure 2-3 : évolution du module élastique G' d'une suspension de Métakaolin ($L/S=2,0$, $Si/Al=1,88$; $Na_2O/Al_2O_3=1,35$; $H_2O/Na_2O = 14,68$ et $SiO_2/Na_2O = 1,01$) obtenue par rhéométrie oscillatoire (1 Hz) en fonction du temps, à 21°C. L'amplitude maximale de déformations imposée de $4 \cdot 10^{-4}$ est assez faible pour ne pas perturber la prise du matériau.

2.2.4. Tensioactifs :

Plusieurs tensioactifs de différents types (anioniques, cationiques, non-ioniques et amphotères) ont été testés vis-à-vis leur capacité à mousser le géopolymère. Ils sont listés dans le Tableau 2-2 ci-dessous avec leur charge, masse molaire et leur fournisseur.

Tensioactif	molécule	Type	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
AlphaFoamer®	ammonium alkyl ether sulfate	Anionique	277	Stepan
Bio-Terge® AS-40K	sodium C14-16 olefin sulfonate	Anionique	315	Stepan
Steol®270 CIT	Sodium Laureth Sulfate	Anionique	382	Stepan
SDS	Sodium dodecyl sulfate	Anionique	288	Sigma-Aldrich
CTAB	Etyltriméthylammonium bromide	Cationique	364	Sigma-Aldrich
TTAB	Tetradecyltriméthylammonium	Cationique	336	Sigma-

	bromide			Aldrich
TEGO® Betain F50	Cocamidopropyl betaine	Amphotère	343	Evonik
Triton™ X-100	Octylphenol ethoxylate	Non ionique	625	Sigma-Aldrich
Tween® 20	Polyethylene glycol sorbitan monolaurate	Non ionique	1225	Acros
Tween® 80	Polyethylene glycol sorbitan monooleate	Non ionique	1310	Acros
Glucopon® 225 DK	Alkyl polyglycoside	Non ionique	420	BASF

Tableau 2-2 : Liste des tensioactifs utilisés.

2.3. Méthodes :

2.3.1. Stabilité des tensioactifs dans la solution basique :

La méthode envisagée pour la production des mousses de géopolymère consiste à incorporer une mousse aqueuse à la pâte de géopolymère. Contrairement aux techniques de moussage mécanique ou chimique, l'ajout d'une mousse précurseur permet de contrôler la morphologie du matériau moussé, à condition que celle-ci soit préservée au cours du temps, jusqu'au durcissement du matériau. L'efficacité de cette méthode repose fortement sur la capacité du tensioactif à jouer son rôle dans les conditions chimiques imposées par la solution basique.

Nous avons étudié la moussabilité et la stabilité de la mousse obtenue à partir de quelques tensioactifs (listés dans le Tableau 2-2) dans la solution basique, i.e. (i) leur capacité à produire un volume de mousse dans ce milieu, et (ii) la stabilité de la mousse générée au cours du temps. Pour ce faire, le tensioactif est dilué dans 5g d'eau puis mélangé à 5g de solution de silicate de sodium. Le mélange de 8,6 ml est alors mis dans un tube de 50ml, que l'on ferme et que l'on agite manuellement pendant 20s. La quantité de tensioactif est choisie de sorte que sa concentration finale soit supérieure à 10 fois sa CMC (dans l'eau). Les quantités de tensioactifs utilisés sont indiquées sur la Figure 2-4. Enfin, nous mesurons à plusieurs instants le volume de mousse générée. Comme le montre la Figure 2-4, les volumes obtenus varient très fortement selon le tensioactif utilisé.

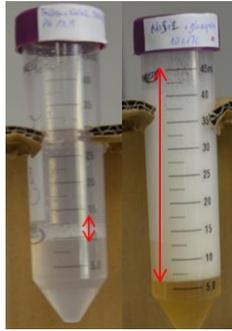


Figure 2-4 : Volumes de mousse générés après agitation manuelle pendant 20s de tensioactifs (SDS à gauche et Glucopon à droite) dans la solution activante ($H_2O/Na_2O = 14,68$ et $SiO_2/Na_2O = 1,01$). Les tensioactifs sont dilués à une concentration dix fois supérieure à la CMC dans l'eau pure, puis mélangés dans la solution activante à une proportion massique de 50/50. Les concentrations de tensioactifs sont les suivantes : 6 g/L pour le Triton, 1.5 g/L pour le Tween 80, 2 g/L pour le Tween 20, 20 g/L pour l'Alphafoamer, 15 g/L pour le CTAB, 10 g/L pour le Glucopon, 6 g/L pour le Bioterge, 30 g/L pour la TegoBetain, 20 g/L pour le SDS, 15 g/L pour le TTAB, 8 g/L pour le Steol (voir la section 2.2.4 pour plus de détails sur les tensioactifs).

2.3.2. Fabrication de mousses de géopolymère de façon contrôlée :

Les mousses de suspensions de métakaolin (MK) sont réalisées en mélangeant une mousse aqueuse précurseur monodisperse à la suspension de métakaolin. La mousse aqueuse est faite à partir d'une solution de tensioactif dilué dans l'eau, à une concentration égale à $10 \times CMC$. Ce procédé se fait en deux étapes : (1) Des bulles de même taille sont générées à l'aide d'une jonction en T (voir Figure 2-6a), puis elles sont collectées dans une colonne remplie partiellement par la solution moussante, jusqu'à l'obtention du volume nécessaire de mousse. L'imbibition par le haut avec la même solution moussante permet de contrôler la fraction de gaz dans toute la mousse produite; (2) une fois que la mousse a rempli la colonne, elle est injectée en continu avec le géopolymère dans un mélangeur en ligne, puis déversée dans un récipient. Ce mélangeur est conçu de telle sorte, qu'aux faibles débits utilisés, les bulles de la mousse aqueuse sont conservées.

2.3.2.1. Etape 1- production de la mousse précurseur :

La mousse aqueuse est générée par l'injection simultanée de gaz (azote) et de liquide moussant dans une jonction en T (Figure 2-6a). Le liquide moussant est préparé en diluant l'un des tensioactifs présentés dans la section 2.2.4 dans de l'eau, à une concentration égale à $10CMC$. Le débit de gaz Q_g est ajusté dans une gamme de 0,1 à 10 ml/min en utilisant un

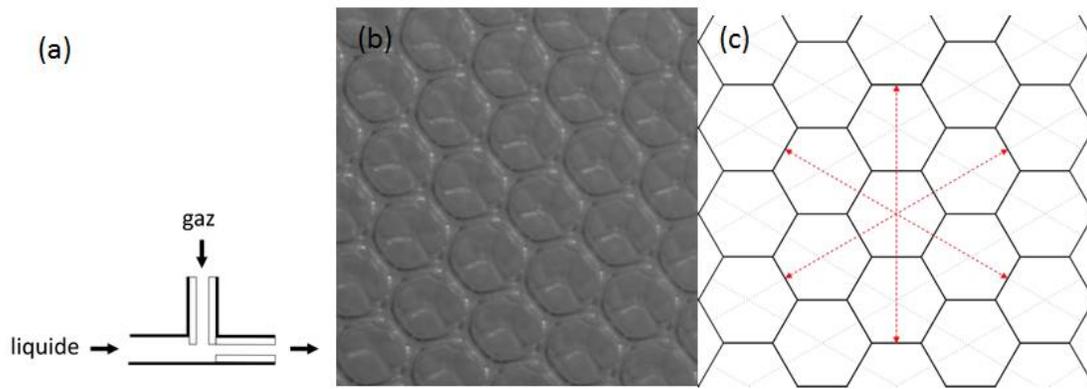


Figure 2-6 : (a) La jonction T utilisée pour la production de la mousse aqueuse. Le contrôle des débits de liquide et de gaz ainsi que la taille de passage dans la jonction permet d'ajuster la taille de bulles. (b) Image d'une mousse aqueuse (observée à la paroi) formée de bulles de diamètre 1000 μm . (c) Les mesures de la taille des bulles sont moyennées dans les trois directions, comme schématisé par les flèches rouges.

Pour maintenir sa stabilité, la mousse aqueuse est « humidifiée » en continu par le haut avec la solution moussante, avec à un petit débit Q_i de l'ordre du dixième de Q_g (Figure 2-5). Le contrôle du débit d'imbibition permet de contrôler la fraction volumique du gaz ϕ_0 de la mousse générée. En s'appuyant sur des simulations numériques faites à partir de la loi de Darcy appliquée aux mousses aqueuses, telles que celles présentées dans [56], on peut prédire correctement le débit d'imbibition nécessaire pour atteindre une fraction liquide cible dans la mousse. Cette fraction est de toute façon vérifiée lors des expériences, par pesée de la mousse produite. Ainsi, les mousses générées ont une fraction volumique de gaz ajustée entre 0,98 à 0,99.

Les mousses à taille de bulles $D_b \gtrsim 500 \mu\text{m}$ ne subissent pas de murissement significatif pendant la durée nécessaire à la production, contrairement aux mousses de plus petite taille. La production des petites bulles prend plus de temps et leur murissement est plus rapide [13]. En effet, plus les bulles d'une mousse sont petites, plus la pression capillaire, qui rappelons-le est le moteur du murissement, est grande. Pour ralentir la cinétique de ce mécanisme, nous utilisons du perfluorohexane (C_6F_{14}), gaz très peu soluble dans l'eau, à vapeur saturante dans le gaz de moussage [13], [57]. Sans entrer dans les détails, l'écart entre les vitesses de transfert de l'azote et du perfluorohexane engendre une pression osmotique s'opposant à la pression capillaire.

2.3.2.2. Etape 2 - mélange de la mousse précurseur à la suspension de MK :

Une fois collecté un volume suffisant de mousse aqueuse, celle-ci est poussée en continu avec la suspension de métakaolin dans un mélangeur statique. La Figure 2-7 montre les types de mélangeurs statiques utilisés. Pour mélanger les mousses de 1000 μm nous utilisons le mélangeur (a), pour les mousses de 500 à 800 μm nous utilisons le mélangeur (b), et pour les mousses de 200 et 300 μm nous mettons en série le poreux (c) après le dispositif (b).

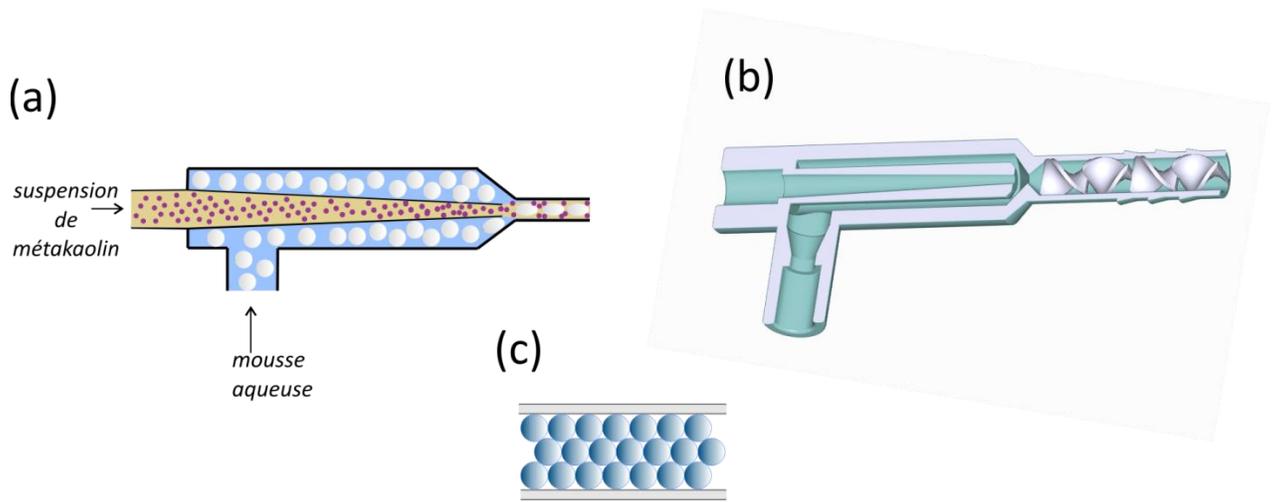


Figure 2-7 : Dispositifs de mélange de la suspension de métakaolin à la mousse précurseur monodisperse. (a) schéma du dispositif de mélange utilisé. Le mélange se fait au niveau de la constriction millimétrique (1-1,5 mm) (b) dessin de la coupe transversale du mélangeur avant impression en 3D, auquel a été ajouté une partie hélicoïdale. (c) milieu poreux constitué d'un empilement compact de billes de polystyrène de 2 mm de diamètre, mis en série à la suite du mélangeur (a) ou (b) pour les mousses de 200 et 300 μm .

Les mousses de géopolymère sont poussées dans un pot de 26 mm de diamètre et $H_0 = 50 \text{ mm}$ de hauteur, à des débits proche de 6 ml/min.

La fraction volumique de gaz dans la mousse de métakaolin ϕ_g peut être ciblée en réglant les deux débits Q_{pf} de la mousse aqueuse et Q_{MK} de la suspension de métakaolin, en utilisant la relation de conservation du volume :

$$\phi_g = \frac{\phi_0 \times Q_{pf}}{Q_{pf} + Q_{MK}} \quad \text{Eq. 2-3}$$

De la même manière, on peut calculer la fraction volumique des particules de métakaolin dans la suspension interstitielle :

$$\varphi_p = \frac{\varphi_{p,0} \times Q_{MK}}{(1 - \phi_0) \times Q_{pf} + Q_{MK}} \quad \text{Eq. 2-4}$$

L'Eq. 2-4 montre bien que notre méthode de moussage dilue la suspension de métakaolin par le liquide contenu dans la mousse aqueuse.

Nous utilisons les deux équations précédentes pour cibler φ_p et ϕ_g . Cependant, à cause des effets éventuels de compressibilité de l'air, le débit réel de la mousse aqueuse peut être différent de celui ciblé. De ce fait les valeurs réelles de φ_p et ϕ_g sont déterminées a posteriori

pour chaque échantillon à partir de la mesure de sa densité $\rho_{MK,f}$, et de la valeur de la densité de la suspension interstitielle. Celle-ci s'écrit comme suit :

$$\rho_{susp} = \frac{Q_{MK}(\varphi_{p,0} \times \rho_{MK} + (1 - \varphi_{p,0}) \times \rho_{\ell}) + Q_{pf}(1 - \phi_0) \times \rho_{eau}}{Q_{MK} + Q_{pf}(1 - \phi_0)} \quad \text{Eq. 2-5}$$

Ainsi, la fraction volumique réelle de gaz est :

$$\phi_g = 1 - \frac{\rho_{MK,f}}{\rho_{susp}} \quad \text{Eq. 2-6}$$

On en déduit le débit réel de la mousse aqueuse :

$$q_{pf} = \frac{Q_{MK}\phi_g}{\phi_0 - \phi_g} \quad \text{Eq. 2-7}$$

puis la fraction volumique réelle de métakaolin dans le liquide interstitiel à partir de l'Eq. 2-3.

En pratique, malgré tout, les valeurs réelles et les valeurs cibles de φ_p et ϕ_g sont très proches (différence inférieure à 2%). Les valeurs réelles de φ_p et ϕ_g s'inscrivent dans les intervalles 0,11-0,25 et 0,63-0,92 respectivement.

2.3.3. Suivi du vieillissement des mousses de métakaolin à l'état frais :

Nous avons suivi le vieillissement de la mousse de suspension de métakaolin en prenant des photos à la paroi du pot, juste après le remplissage. Le contraste entre les bulles (sombre) et la pâte (clair) permet de suivre la remontée (éventuelle) des bulles, ainsi que leurs changements de taille.

Le drainage a été quantifié par la mesure de la vitesse de remontée des bulles v_b , qui a été déterminée en traçant des courbes spatio-temporelles, comme celle présentée dans la Figure 2-8. v_b correspond à la pente du premier régime de drainage. On peut aussi quantifier le drainage en mesurant la hauteur de suspension drainée H . La fraction de suspension drainée est alors égale à $H/[(1 - \phi_g)H_0]$.

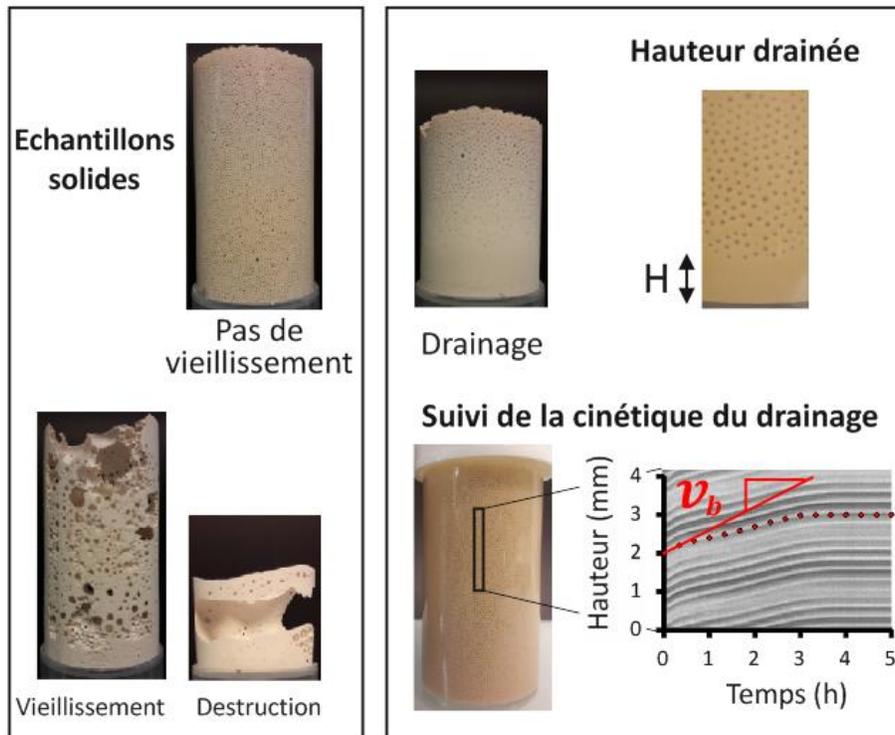


Figure 2-8 : A gauche, exemples d'échantillons solides. « Pas de vieillissement » correspond aux échantillons dont la morphologie initiale a été préservée jusqu'au durcissement. A droite, exemples d'échantillons qui ont subis du drainage et qui ont donc un gradient de densité. La hauteur de suspension drainée H est mesurée. La cinétique de drainage est suivie par la mesure de la vitesse de remontée de bulles v_b , à partir d'images spatio-temporelles telle que celle présentée ici (une ligne verticale de pixels est extraite à une même position sur les images de l'échantillon prises à des temps différents, puis elle est utilisée pour former une nouvelle image où la hauteur correspond à l'espace réel et la largeur correspond au temps). Les courbes noires et blanches représentent donc le mouvement des bulles vers le haut de l'échantillon.

2.3.4. Rhéométrie :

2.3.4.1. Matériel utilisé :

Le comportement rhéologique des suspensions de métakaolin ou des mousses de ces suspensions a été mesuré en régime oscillatoire et en cisaillement simple. Le rhéomètre est piloté en contrainte, i.e. il applique un couple à la géométrie et mesure le déplacement angulaire. Pour appliquer une vitesse de cisaillement donnée, le rhéomètre utilise un boucle de rétroaction sur la contrainte pour atteindre cette vitesse cherche la contrainte optimale qui permet d'atteindre cette vitesse.

Le choix de la géométrie dépend du matériau étudié. Dans notre cas, nous utilisons essentiellement deux géométries : « Plans parallèles » et la géométrie « Vane ».

(a) Plans parallèles :

La géométrie Plan/ Plan est utilisée pour mesurer le comportement rhéologique de solutions ou de suspensions de particules de taille inférieure à 200 μm . L'échantillon remplit l'espace cylindrique entre deux disques parallèles, de même axe de symétrie et de rayon 30 mm, placés à une distance d'entrefer H_e l'un de l'autre. Le disque inférieur est fixe et le disque supérieur est en rotation autour de l'axe à une vitesse Ω sous l'action d'un couple M.

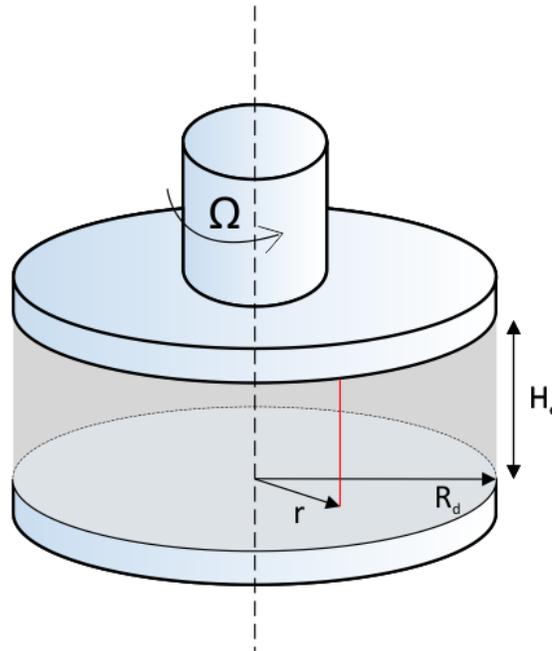


Figure 2-9 : Caractéristiques géométriques des plans parallèles.

Un point du disque supérieur se trouvant à une distance r de l'axe tourne autour de celui-ci à une vitesse tangentielle Ωr . Les éléments de matériau le long du segment entre ce point et son vis-à-vis sur le disque inférieur (représentés par le segment rouge) subissent un cisaillement simple à taux de cisaillement $\dot{\epsilon} = \Omega r / H_e$ ainsi que tous les éléments se trouvant à une distance r de l'axe. A une hauteur z du disque inférieur, les éléments se déplacent à une vitesse angulaire égale à $\Omega r z / H_e$, ce qui signifie que les couches de fluide parallèles aux disques glissent les unes sur les autres autour de l'axe central.

Le moment à appliquer sur le disque supérieur pour imposer la rotation du fluide est égale à la somme des forces élémentaires ($\tau(r)(2\pi r dr)$) sur les couches circulaires multipliées par la distance r d'application de ces forces. Ainsi :

$$M = \int_0^R 2\pi r^2 \tau(r) dr \quad \text{Eq. 2-8}$$

En effectuant le changement de variables $r \rightarrow \dot{\epsilon} = \Omega r / H_e$, on obtient :

$$M = \frac{2\pi}{(\Omega/H_e)^3} \int_0^{\dot{\epsilon}_R} \dot{\epsilon}^2 \tau(\dot{\epsilon}) d\dot{\epsilon} \quad \text{Eq. 2-9}$$

En arrangeant cette expression et en la dérivant par rapport à $\dot{\epsilon}_R = \Omega R / H_e$, on obtient :

$$\tau_R = \tau(\dot{\epsilon}_R) = \frac{M}{2\pi R_d^2} \left[3 + \frac{\Omega}{M} \frac{\partial M(t)}{\partial \Omega} \right] \quad \text{Eq. 2-10}$$

En traçant les mesures $M(\Omega)$, on peut calculer $\frac{\partial M(t)}{\partial \Omega}$, et donc pour chaque valeur de Ω on calcule $\dot{\epsilon}_R$ et la valeur de contrainte associée τ_R , ce qui donne la courbe d'écoulement du matériau.

Pour un liquide newtonien, la loi de comportement est linéaire et on peut écrire $\frac{\tau(R)}{R} = \frac{\tau(r)}{r}$ avec $r \neq 0$. En remplaçant dans l'expression du couple (Eq. 2-9 Eq. 2-9), on trouve que pour ce type de fluide :

$$\tau(r) = 2M r / \pi R_d^4 \quad \text{Eq. 2-11}$$

Dans nos mesures, on considère une approximation couramment utilisée qui calcule une contrainte « moyenne » telle que :

$$\tau = 3M / 2\pi R_d^3 \quad \text{Eq. 2-12}$$

Cette expression correspond à la contrainte en $r = 0,75R_d$ pour un matériau à comportement linéaire. Le gradient de vitesse « moyen » correspondant est égal à :

$$\dot{\epsilon} = 3\Omega R_d / 4H_e \quad \text{Eq. 2-13}$$

(b) Géométrie Vane :

La géométrie Vane est souvent utilisée dans le cas de fluides non newtoniens, et les suspensions très concentrées qui présentent de grands effets de glissement aux parois lisses [58]. Elle est constituée d'une cuve cylindrique de rayon R_2 , et d'un croisillon à 6 pales de rayon R_1 , centrés sur le même axe. Le croisillon remplace le cylindre interne de la géométrie couette cylindrique. Cette géométrie présente deux avantages : elle permet de réduire le glissement aux parois de la géométrie car le matériau dans l'entrefer est cisailé par le même matériau se trouvant entre les pales, et de réduire la perturbation du matériau lors de l'introduction de la géométrie supérieure.

Hauteur de la cuve (cm)	Diamètre de la cuve (mm)	Largeur des stries de la cuve (mm)	Hauteur des pâles (cm)	Largeur des pâles (mm)	Entrefer latéral (mm)	Entrefer au fond (mm)
6	37	1	5	25	6	8

Tableau 2-3 : Caractéristiques de la géométrie Vane.

Les lois de comportement sont calculées à partir des équations propres à la géométrie couette cylindrique, car il a été montré que le matériau entre les pales se comporte comme un corps rigide qui cisaille le matériau dans l'entrefer [59], [60].

En appliquant un couple M sur la géométrie Vane, celle-ci tourne à une vitesse angulaire Ω , et entraîne le fluide autour d'elle. Cette fois-ci, ce sont des couches cylindriques de matériau de hauteur H qui glissent les unes par rapport aux autres lors du cisaillement. La contrainte tangentielle $\tau(r)$ représente le frottement entre deux couches situées de part et d'autre de la distance r . Le couple M appliqué à la géométrie pour imposer la rotation d'une couche à la distance r de l'axe est égal à la force de frottement $2\pi r H \tau(r)$ multipliée par la distance d'application r . La contrainte tangentielle $\tau(r)$ peut donc s'écrire comme suit :

$$\tau(r) = \frac{M}{2\pi H r^2} \quad \text{Eq. 2-14}$$

Le taux de cisaillement en coordonnées cylindriques s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) = r \frac{\partial \Omega}{\partial r} \quad \text{Eq. 2-15}$$

Où $v_\theta = r\Omega$ est la vitesse tangentielle.

Pour un fluide newtonien, dans l'hypothèse de l'invariance géométrique et l'incompressibilité du milieu, l'équation de Navier-Stokes permet d'obtenir la solution suivante :

$$\dot{\epsilon}(r) = -\frac{1}{r^2} \frac{2R_1^2 R_2^2 \Omega}{R_1^2 - R_2^2} \quad \text{Eq. 2-16}$$

Cette équation est utilisée par le rhéomètre pour calculer le gradient de vitesse apparent à partir de Ω .

Il est possible de calculer le taux de cisaillement pour un fluide à seuil en suivant le raisonnement présenté par P. Coussot [54].

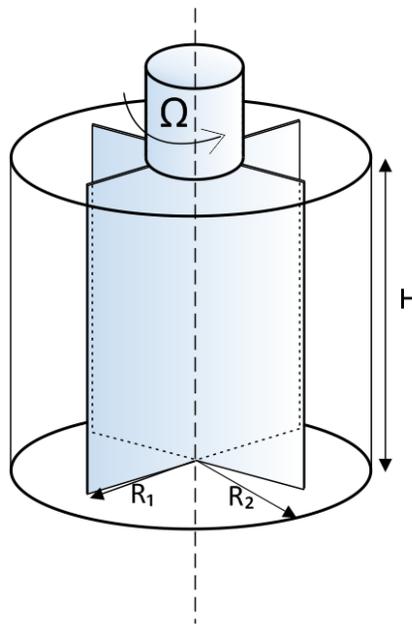


Figure 2-10 : Schéma de la géométrie Vane.

Cette géométrie présente un intérêt particulier pour l'étude des propriétés rhéologiques des mousses de suspensions de métakaolin, car elle permet de s'insérer dans le matériau sans le mettre en écoulement. Pour empêcher le glissement de la mousse à la paroi extérieure, nous utilisons une cuve striée en résine de polymère photosensible, imprimée en 3D. La largeur de

l'entrefer entre les pâles et la cuve est de 6mm, ce qui correspond à une épaisseur de 10 bulles pour les mousses de bulles à 600µm.

Nous avons aussi utilisé cette géométrie pour la mesure de la viscosité de la pâte de géopolymère à plusieurs concentrations, dans le but de déterminer la fraction d'empilement. Cette géométrie est moins sensible (que la géométrie plan/plan) à l'éventuelle sédimentation des particules.

2.3.4.2. Séquences de mesures :

Nous avons effectué deux types de mesures : des mesures oscillatoires et des mesures de mise en écoulement.

(a) Mesures oscillatoires :

Pour suivre la cinétique de prise des géopolymères, nous avons étudié leur comportement sous déformations oscillatoires au cours du temps. Ceci consiste à imposer au matériau une déformation sinusoïdale de pulsation ω et d'amplitude ε_0 . En notation complexe, la déformation imposée est de la forme :

$$\underline{\varepsilon}(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad \text{Eq. 2-17}$$

La réponse en contrainte est alors de la forme :

$$\underline{\tau}(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad \text{Eq. 2-18}$$

où φ est la différence de phase due au caractère visqueux du matériau.

On définit généralement le module de cisaillement complexe \underline{G}^* par :

$$\underline{G}^* = \frac{\underline{\tau}}{\underline{\varepsilon}} = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} e^{i\varphi} = G' + iG'' \quad \text{Eq. 2-19}$$

Et on a $\tan \varphi = \frac{G''}{G'}$. $G' = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} \cos \varphi$ représente la partie réelle de \underline{G}^* appelée *module élastique* ; ce dernier décrit la capacité du matériau à stocker de l'énergie élastique. La partie imaginaire $G'' = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} \sin \varphi$, dit le *module de perte*, traduit le caractère dissipatif du matériau. Ainsi \underline{G}^* est réel pour un matériau au comportement élastique, et égal au module de cisaillement

statique $G^* = G'$. A l'inverse, le module complexe d'un liquide newtonien est imaginaire pur ($G' = 0$ et $G'' = \eta\omega$).

La déformation imposée ε_0 doit être suffisamment importante pour sonder le matériau et suivre l'évolution de sa structure au cours du temps, et suffisamment faible pour ne pas perturber le système. Pour déterminer la déformation adéquate, nous imposons une rampe de déformations de 10^{-5} à 1, à la fréquence $f=1\text{Hz}$, puis nous déterminons la déformation critique ε_c à partir de laquelle le matériau sort du régime de solide élastique linéaire et commence à s'écouler. Pour le suivi de l'évolution des modules, la déformation imposée est telle que $\varepsilon_0 < \varepsilon_c$.

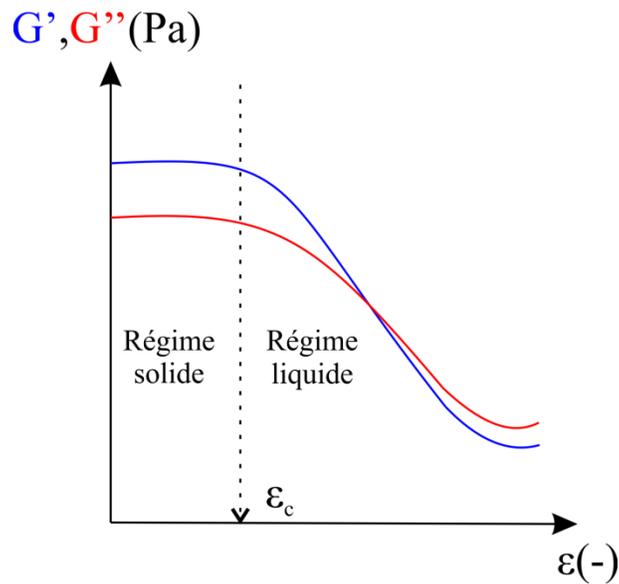


Figure 2-11 : Schéma du balayage en déformation.

(b) Mise en écoulement à taux de cisaillement constant :

Pour mesurer la contrainte seuil du matériau, on applique un faible taux de cisaillement au fluide à seuil puis on relève la contrainte pour laquelle le matériau se met à s'écouler. En effet lors d'une mise en écoulement le matériau passe d'un état solide où la contrainte est proportionnelle à la déformation, à un état liquide où la contrainte devient constante.

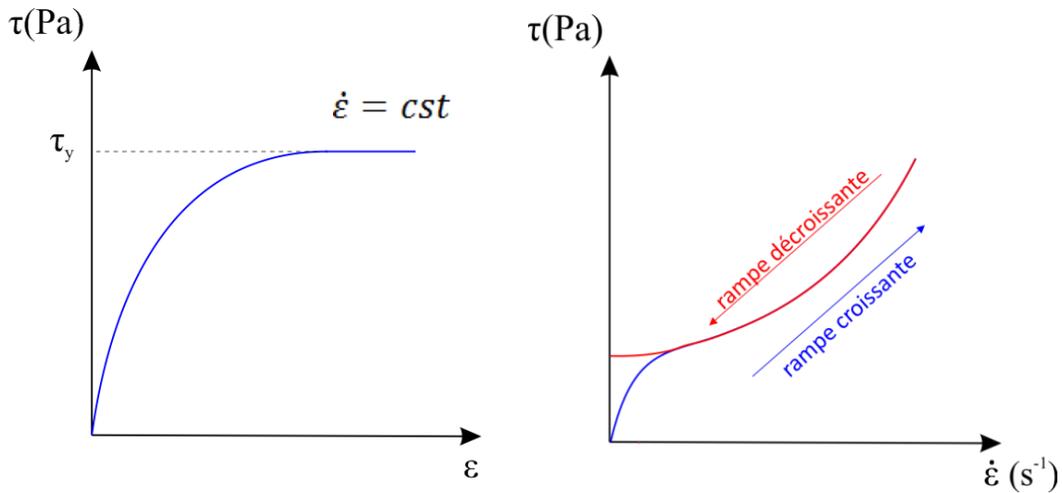


Figure 2-12 : (a) Schéma de la mise en écoulement. (b) contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour des rampes de taux de cisaillement logarithmiques croissantes (bleu) et décroissantes (rouge) appliquées sur un fluide à seuil simple.

(c) Rampes de taux de cisaillement :

On peut déterminer la courbe d'écoulement d'un matériau en lui appliquant une rampe croissante de gradient de vitesse, suivie d'une rampe décroissante. Si les deux courbes résultantes se superposent, on peut déduire qu'on est en régime d'écoulement permanent. Si au contraire, les deux courbes forment une boucle, alors la courbe qui correspond à la rampe de taux de cisaillement décroissants est la plus proche de l'écoulement permanent. La Figure 2-12b montre un exemple de courbe d'écoulement pour un fluide à seuil simple. Aux petits taux de cisaillement, les deux courbes ne se superposent pas. En effet lors de la rampe croissante, le matériau est initialement au repos puis passe de l'état solide où son comportement est élastique, à l'état liquide d'écoulement au-delà du seuil. Quand on lui applique la rampe décroissante, les deux courbes se superposent jusqu'à ce que la contrainte soit plus faible que la contrainte seuil, et le matériau retrouve son comportement élastique.

Nous utilisons les rampes logarithmiques de taux de cisaillement pour déterminer la contrainte seuil des suspensions étudiées, en faisant passer un modèle du type $\tau = \tau_y + K\dot{\epsilon}^n$ et pour calculer la viscosité apparente de celles-ci.

Le Tableau 2-4 résume l'ensemble des séquences de mesures utilisées pour étudier le comportement rhéologique de nos matériaux.

		Solution	Pâte	Pâte + Tensioactif	Mousse de MK
Rampes de taux de cisaillement	He	0,5mm	8mm	0,5mm	-
	T°	10°C	10°C	25°C	-
	Rampe de $\dot{\epsilon}$	$10^{-3} - 100 \text{ s}^{-1}$	$10^{-3} - 50 \text{ s}^{-1}$	$10^{-3} - 50 \text{ s}^{-1}$	-
	Géométrie	Plan/Plan lisse	Vane	Plan/Plan sablé	-
Mise en écoulement	Pré-cisaillement	-	50 s^{-1}	50 s^{-1}	-
	He	-	0,5mm	0,5mm	8mm
	T°	-	25°C	25°C	25°C
	taux de cisaillement $\dot{\epsilon}$	-	$5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	10^{-3} s^{-1}
	Géométrie	-	Plan/Plan sablé	Plan/Plan sablé	Vane
Rhéométrie oscillatoire	Entrefer latéral		4,5 mm		6 mm
	Entrefer au fond	-	10 mm	-	10 mm
	T°	-	20°C	-	25°C
	Mesure de	-	$10^{-5} - 1$	-	$10^{-5} - 1$
	Suivi des modules	-	$\epsilon_0 = 4 \cdot 10^{-4}$, 1Hz	-	$\epsilon_0 = 3 \cdot 10^{-4}$, 1Hz
Géométrie	-	Plan/Plan lisse	-	Vane	

Tableau 2-4 : Séquences de mesures rhéométriques sur les différents matériaux étudiés.

2.4. Choix du tensioactif :

2.4.1. Stabilité du tensioactif dans la solution de silicate de sodium :

Le volume de mousse générée par le test de moussage (voir la section 2.3.1) est relevé à plusieurs instants pour chacun des tensioactifs testés. La Figure 2-13 regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

La plupart des tensioactifs testés ne produisent pas de mousse dans la solution basique, comme le Steol, le Tween et le Triton, ou en produisent un volume qui n'est pas stable dans le temps (CTAB et TTAB). Ces tensioactifs ont pourtant déjà été utilisés pour le moussage des géopolymères [8], [61][62][63][64][65]. La charge du tensioactif ne prédit pas son comportement dans la solution basique. En effet, plusieurs tensioactifs de type différents ne semblent pas adéquats au moussage de la solution de silicate de sodium: anionique (Steol, SDS, Bio-Terge), cationique (TTAB, CTAB), et non ionique (Triton, Tween 20, Tween 80). Certains tensioactifs ne se mélangent pas à la solution, ce qui se manifeste alors par la formation de précipité blanc au fond du tube (Tween 80) ou deux phases séparées, une translucide au fond du tube et une blanche qui flotte par-dessus (SDS). Les mousses faites à partir du GlucoPON, de l'aphafoamer et de la TEGO Betain sont stables au cours du temps, jusqu'à plusieurs heures (Figure 2-14).

2.4.2. Effet des tensioactifs sur la rhéologie des suspensions de métakaolin :

Lors de la fabrication des mousses de métakaolin (voir section 2.3.2) nous avons constaté que le comportement en écoulement de la pâte pouvait être modifié par l'incorporation de la mousse. Afin d'étudier cet effet, des tests de rhéométrie ont été réalisés sur ces suspensions de métakaolin auxquelles a été ajouté un volume de solution moussante équivalent à celui nécessaire au moussage avec notre dispositif. Ces résultats sont comparés à des suspensions de métakaolin auxquelles a été ajouté un volume d'eau pure, afin de distinguer l'effet du tensioactif de l'effet de dilution de la concentration en particules de la suspension. Les tests de rhéométrie consistent en des mises en écoulement des suspensions de MK à un taux de cisaillement égal à $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en utilisant la géométrie Plan/Plan. Ces suspensions sont aussi soumises à des rampes de taux de cisaillement de 10^{-3} s^{-1} à 10^2 s^{-1} pour mesurer la viscosité apparente.

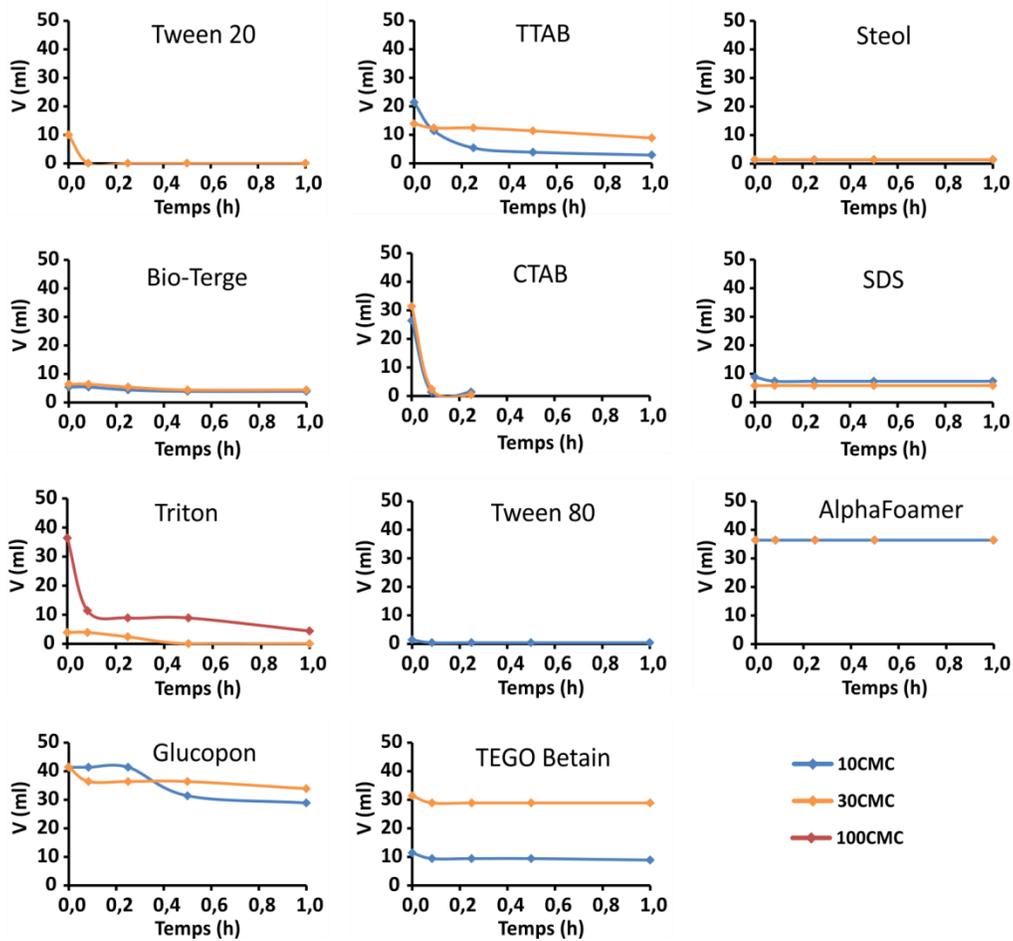


Figure 2-13 : Evolution temporelle du volume de mousse générée par différents tensioactifs dilués dans la solution activante à une concentration supérieure à dix fois la CMC (dans l'eau pure), par agitation manuelle pendant 20s. La concentration du tensioactif dépend de l'échantillon: 6 g/L pour le Triton, 1,5 g/L pour le Tween 80, 2 g/L pour le Tween 20, 20 g/L pour l'Alphafoamer, 15 g/L pour le CTAB, 10 g/L pour le Glucopon, 6 g/L pour le Bioterge, 30 g/L pour le TegoBetain, 20 g/L pour le SDS, 15 g/L pour le TTAB, 8 g/L pour le Steol (voir la section 2.2.4 pour plus de détails sur les tensioactifs).

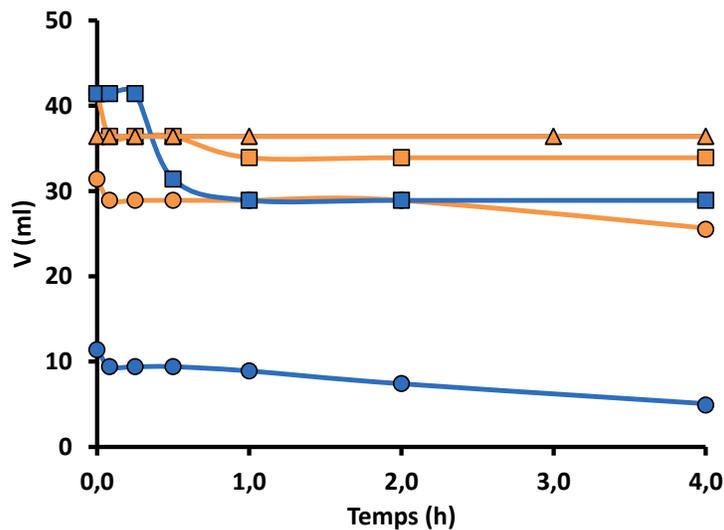


Figure 2-14 : Evolution temporelle des volumes de mousses générées par agitation manuelle de Tego Betain (rond), AlphaFoamer (triangle) et Glucocon (carré) à une concentration supérieur à la CMC(10CMC en bleu et 30CMC en orange). Les concentrations des tensioactifs sont : 30 g/L pour le TegoBetain, 20 g/L pour l'Alphafoamer et 10 g/L pour le Glucocon.

Les résultats sont présentés sur les Figure 2-15 et Figure 2-16. Pour plusieurs tensioactifs, la contrainte mesurée (σ_1) est fortement augmentée par rapport à la contrainte mesurée sur la suspension sans tensioactif (σ_0). C'est le cas pour le Steol (anionique) et le TTAB (cationique) dont les rapports de contraintes sont de l'ordre de 13 et 14 respectivement. Ceci peut être expliqué par une forte interaction entre ces tensioactifs et la surface d'aluminosilicates. D'autres tensioactifs n'ont pas d'influence sur la rhéologie de la suspension de métakaolin ($\sigma_1/\sigma_0 \approx 1$), comme le SDS (anionique), le Glucocon (non ionique), et les Tween (non ioniques). Par ailleurs, les tensioactifs comme le Bio-Terge et la TEGO Betain induisent un comportement intermédiaire, caractérisé par un rapport des contraintes entre 3 et 4. Nous soulignons encore une fois qu'il n'y a pas de lien direct entre la charge des tensioactifs et leur effet sur la suspension de métakaolin.

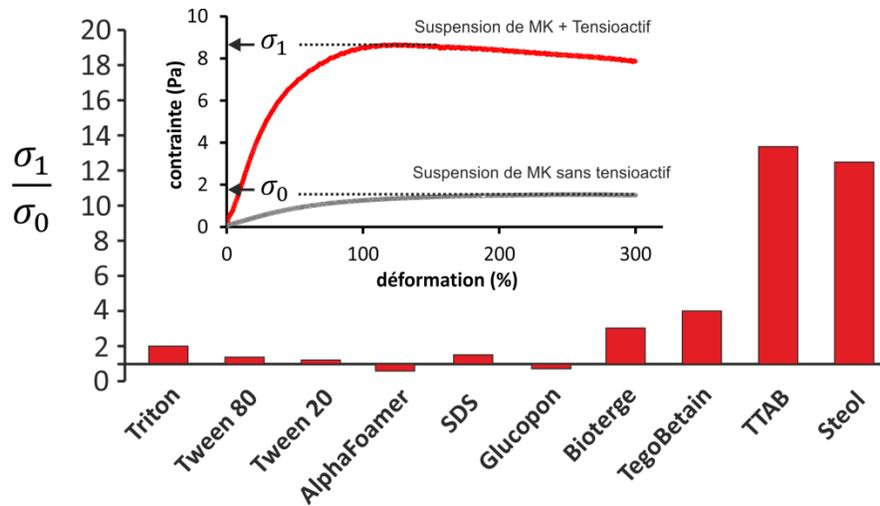


Figure 2-15 : Rapport entre la contrainte maximale mesurée pour les suspensions de métakaolin, à $L/S = 2,40 \pm 0,15$ ($\phi_p = 0,20 \pm 0,02$) avec (σ_1) ou sans (σ_0) tensioactif durant une expérience de mise en écoulement à un taux de cisaillement constant ($\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$), comme montré dans l'encart pour la TegoBetain. La concentration du tensioactif dépend de l'échantillon: 0,2 g/L pour le Triton, 0,05 g/L pour le Tween 80, 0,12 g/L pour le Tween 20, 5 g/L pour l'Alphafoamer, 2,3 g/L pour le Glucocon, 0,04 g/L pour le Bioterge, 2 g/L pour le TegoBetain, 3 g/L pour le SDS, 2,5 g/L pour le TTAB, 0,4 g/L pour le Steol (voir la section 2.2.4 pour plus de détails sur les tensioactifs).

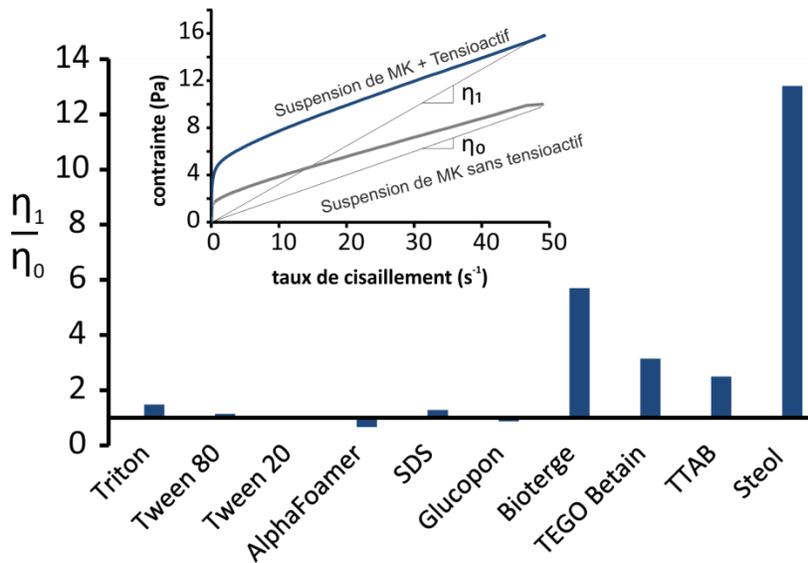


Figure 2-16 : Rapport entre viscosité mesurée pour les suspensions de métakaolin, à $L/S = 2,40 \pm 0,15$ ($\varphi_p = 0,20 \pm 0,02$) avec (σ_1) ou sans (σ_0) tensioactif durant une expérience de rampe de taux de cisaillement de 10^{-3} à $50 s^{-1}$, comme montré dans l'encart pour le SDS. La concentration du tensioactif dépend de l'échantillon: 0,2 g/L pour le Triton, 0,05 g/L pour le Tween 80, 0,12 g/L pour le Tween 20, 5 g/L pour l'Alphafoamer, 2,3 g/L pour le Glucopon, 0,04 g/L pour le Bioterge, 2 g/L pour le TegoBetain, 3 g/L pour le SDS, 2,5 g/L pour le TTAB, 0,4 g/L pour le Steol (voir la section 2.2.4 pour plus de détails sur les tensioactifs).

2.4.3. Production de mousses de suspension de métakaolin :

Dans cette partie, des mousses de suspension de métakaolin ont été produites à l'aide du dispositif décrit dans la section 2.3.2. Initialement, les suspensions de métakaolin ont un rapport $L/S=2,0$ qui correspond à $\varphi_p = 0,24$. Les solutions moussantes sont obtenues en diluant les tensioactifs à une concentration égale à 10 fois la CMC. Les mousses aqueuses générées dans la colonne ont pour valeur cible de taille de bulles de $600 \mu m$, alors que la fraction liquide est fixée à $0,020$. Toutefois, dans certains cas, cette fraction a été augmentée jusqu'à $0,085$ pour tenter d'améliorer la stabilité de la mousse aqueuse dans la colonne. La fraction d'air de la mousse de suspension de métakaolin ciblée est $0,85$.

La production de mousses de métakaolin a montré de grandes différences en fonction du tensioactif utilisé. Les mousses aqueuses de Triton et de SDS « cassent » dès qu'elles sont mises au contact avec le géopolymère, au niveau du mélangeur. Ceci peut être expliqué par une forte interaction avec la suspension de métakaolin. Ceci n'est pas surprenant vu qu'ils ont une faible stabilité dans la solution de silicate de sodium seule.

La mousse de métakaolin produite à partir du TTAB est stable aux premiers instants, mais subit rapidement beaucoup de drainage et de coalescence ce qui conduit à la destruction totale de la mousse produite.

La mousse aqueuse du Steol ne se mélange pas au géopolymère, elle produit une mousse de métakaolin inhomogène qui subit beaucoup de vieillissement. La difficulté de mélange peut être expliquée par l'effet qu'a ce tensioactif sur la contrainte seuil de la pâte de géopolymère, comme nous l'avons vu précédemment.

La mousse aqueuse du Tween 80 coalesce lors du transport dans les tubes pendant l'étape précédant le mélange avec la suspension. L'augmentation de sa fraction liquide de la mousse aqueuse a permis régler ce problème de stabilité, cependant, les mousses résultantes subissent beaucoup de drainage dû à la présence excessive de liquide moussant.

Par ailleurs, les mousses de métakaolin fabriquées à partir du Bio-Terge, de l'AlphaFoamer et de la TEGOBetain subissent du vieillissement après la production, et les matériaux résultants ont une porosité non contrôlée. Finalement, les mousses de métakaolin à base de Glucopon présentent une stabilité remarquable, et leur morphologie est conservée jusqu'à la prise du géopolymère. Pour cette valeur de L/S et cette taille de bulles, le drainage et le murissement n'ont pas été observés.

Au vu de ces résultats, on peut dire que le Glucopon est le tensioactif le plus adapté, parmi ceux étudiés, pour le contrôle de la morphologie des mousses de géopolymère. En effet, les bulles ne coalescent pas tant que le drainage n'a pas lieu, et leur taille est conservée jusqu'au durcissement de la pâte.

Dans la suite nous nous intéressons au drainage de ces mousses de métakaolin, car nous avons pu constater que le murissement ne survient pas quand la taille des bulles est supérieure à 500 μm . Pour les bulles plus petites, le murissement survient dès l'étape de production de la mousse aqueuse, ce qui nous a conduit à bloquer ce mécanisme en utilisant du perfluorohexane, nous empêchant, dans ces conditions, d'étudier le murissement des mousses de MK.

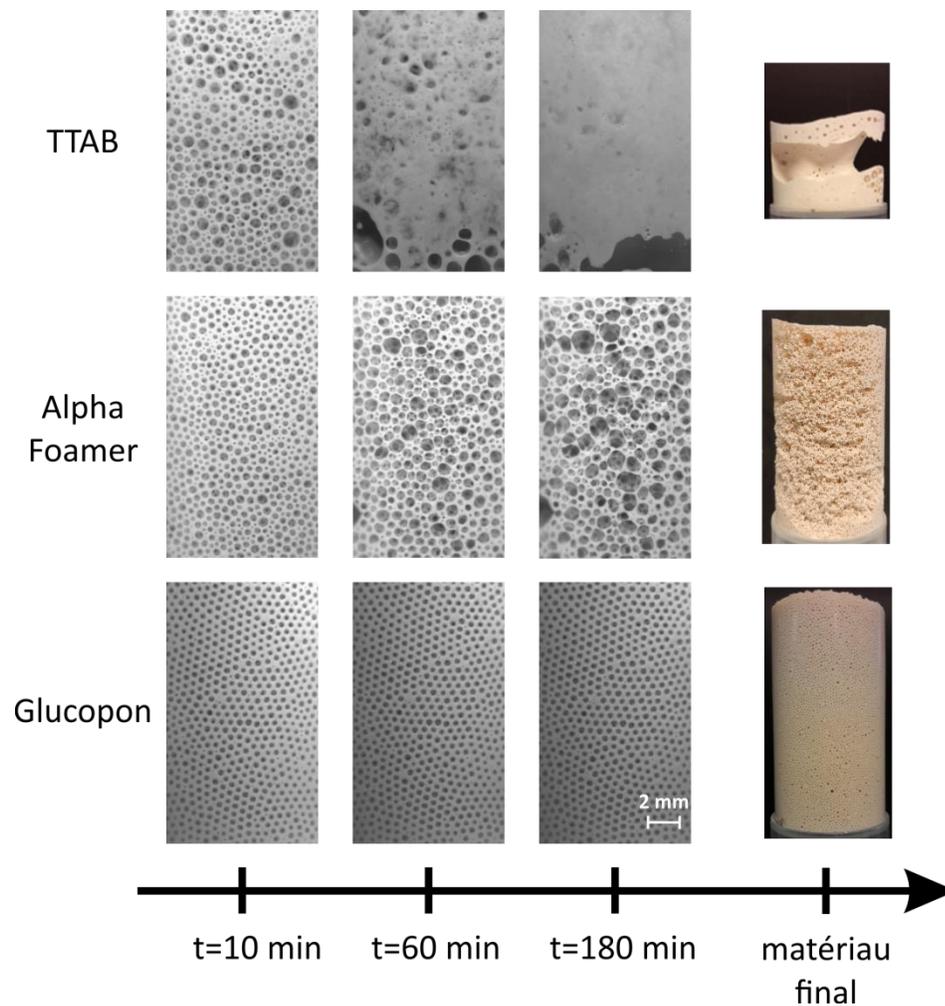


Figure 2-17 : Evolution temporelle de la morphologie de différentes mousses de suspensions de MK réalisées à partir de différents tensioactifs avec notre dispositif de moussage. $t = 0$ correspond au début du mélange entre le MK et la solution basique.

2.5. Etude du drainage des mousses de suspensions de métakaolin :

2.5.1. Vitesse de drainage :

Pour cette étude, nous avons préparé près de 120 mousses de suspensions de métakaolin à partir d'une solution de Glucopon en faisant varier trois paramètres : le ratio $(L/S)_0$ de la suspension initiale de 1,75 à 4, correspondant à une fraction en particules $\varphi_{p,0}$ de 0,14 à 0,27 ; la taille des bulles de $200\mu\text{m}$ à $1000\mu\text{m}$; et la fraction d'air de 0,63 à 0,92. Après l'introduction

de la mousse aqueuse dans les suspensions de MK, le ratio L/S a augmenté et se situe entre 2,0 et 5,0, soit φ_p compris entre 0,12 et 0,25.

Les fractions de suspension drainée $H/[(1 - \phi)H_0]$ sont tracées en fonction de la fraction interstitielle de particules φ_p pour plusieurs fractions de gaz ϕ_g sur la Figure 2-18(a-c), à partir d'interpolations faites sur les données brutes. Pour une taille de bulle donnée, par exemple $600 \mu m$, le drainage est moins prononcé quand la fraction volumique interstitielle en particules φ_p et la fraction de gaz sont plus grandes. Par ailleurs, le drainage n'est pas observé pour $\varphi_p = 0,23$ aux fractions de gaz étudiées. En revanche, quand on augmente la taille de bulles à $1000 \mu m$, le drainage apparaît pour cette valeur de fraction en particules comme le montre la Figure 2-18a.

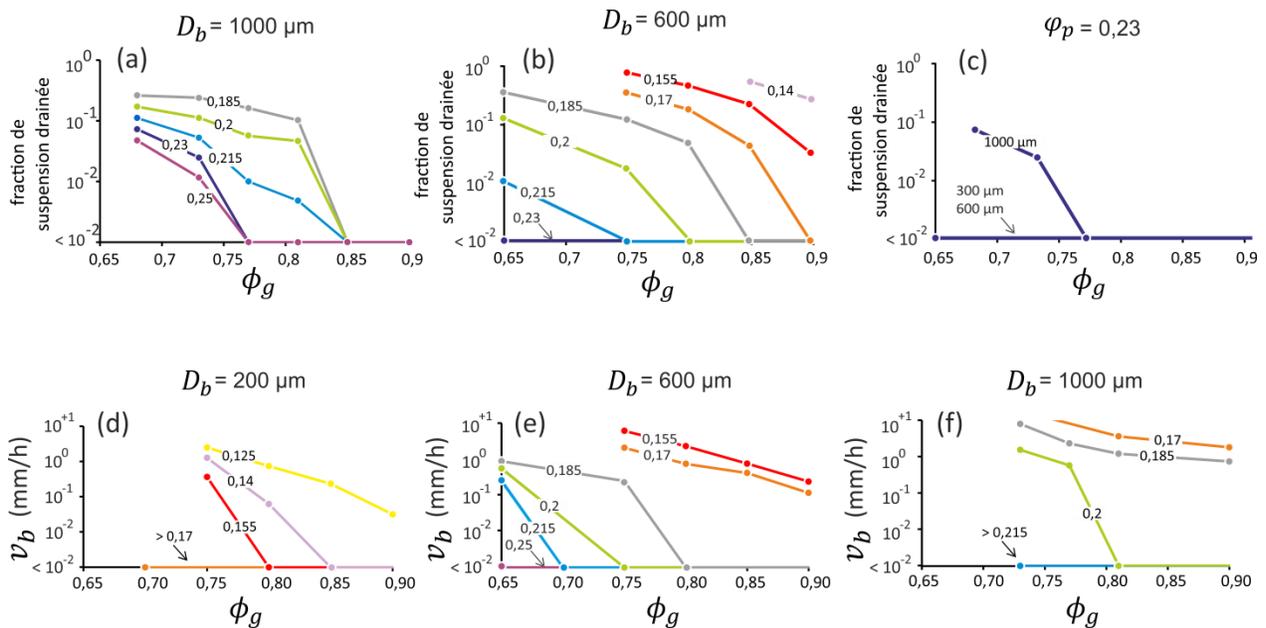


Figure 2-18 : Drainage des mousses de géopolymère. (a-c) Fraction de suspension drainée mesurée au fond du récipient après le durcissement de la pâte, en fonction de la fraction volumique d'air ϕ_g : (a,b) pour une taille de bulle donnée D_b et quelques fraction volumique de particules φ_p (comme indiqué par les valeurs marquées sur chaque courbe), (c) pour une fraction volumique de particules φ_p et quelques tailles de bulles D_b (comme indiqué par les valeurs marquées sur chaque courbe). (d-f) la vitesse de drainage v_b mesurée pour chaque mousse de MK de différentes tailles : (d) $D_b = 200 \mu m$, (e) $D_b = 600 \mu m$, (f) $D_b = 1000 \mu m$ et à différentes fractions volumiques de particules φ_p (comme indiqué par les valeurs marquées sur chaque courbe).

Les Figure 2-18(d-f) permettent aussi d'illustrer ce comportement. Ici la vitesse de remontée des bulles v_b est tracée en fonction de ϕ_g , pour différentes valeurs de φ_p et de D_b . On remarque que si les mousses de $600 \mu m$ et $1000 \mu m$ drainent à une vitesse proche de 1 mm/h pour $\varphi_p = 0,17$, les mousses de $200 \mu m$ restent stables ou subissent un drainage insignifiant

($v_b < 10^{-2}$ mm/h) à cette même fraction de particules dans le fluide interstitiel. Trois paramètres semblent donc contrôler le drainage des mousses de suspensions de métakaolin : ϕ_g , ϕ_p et D_b . La Figure 2-19 présente le comportement des échantillons vis-à-vis le drainage en traçant ϕ_p en fonction de ϕ_g à différentes tailles de bulle. On remarque les caractéristiques suivantes : (i) pour des valeurs fixes de ϕ_g et D_b , le drainage est arrêté par l'augmentation de ϕ_p ; (ii) pour des valeurs fixées de ϕ_p et D_b , le drainage est arrêté en augmentant ϕ_g ; (iii) et pour des valeurs fixes de ϕ_g et ϕ_p , le drainage est arrêté en diminuant la taille de bulles D_b .

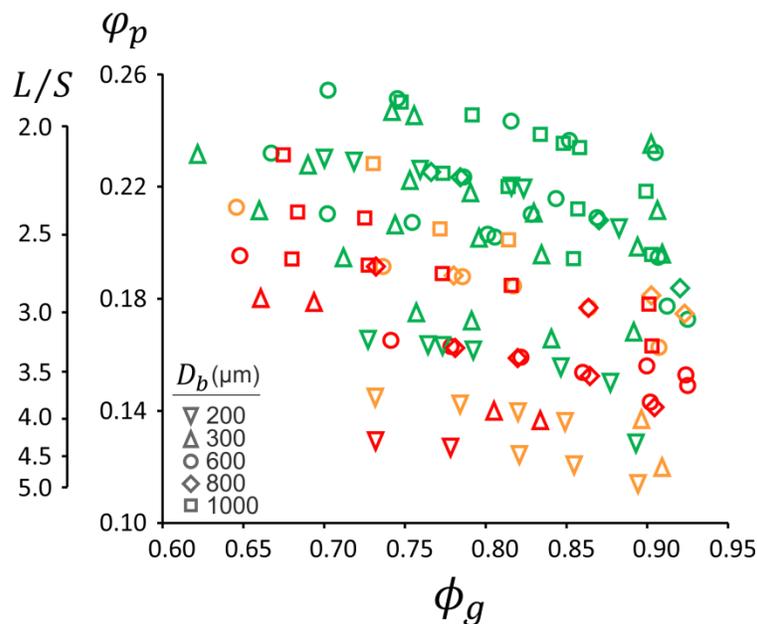


Figure 2-19 : Drainage des mousses de MK à l'état frais en fonction des paramètres ϕ_p (ou L/S), ϕ_g et D_b . Les symboles en vert représentent les échantillons pour lesquels le drainage est insignifiant (i.e. la vitesse de drainage est inférieure à 10^{-2} mm/h). Les symboles en orange correspondent à un drainage uniquement à la périphérie de l'échantillon. Les symboles en rouge, quant à eux, correspondent à des échantillons qui ont présenté un drainage considérable.

2.5.2. Paramètre de confinement λ :

Le drainage des mousses de suspensions granulaires a été étudié récemment [34], [35], [66]. Cette étude montre que le drainage des suspensions liquides peut être expliqué en considérant deux paramètres : la fraction volumique de particules dans le fluide interstitiel ϕ_p et λ le paramètre de confinement. Nous rappelons que λ est le rapport entre la taille des particules d_p et la taille des constriction dans le réseau de la mousse. Pour une taille de particules

donnée d_p , λ augmente quand la fraction d'air ϕ_g augmente ou quand la taille de bulle D_b diminue.

En utilisant l'Eq. 1-8, on calcule λ pour toutes les données présentées sur la Figure 2-19, et on obtient le graphe de la Figure 2-20. La taille de particules a été choisie à $d_p = 10 \mu\text{m}$, même si la taille des particules est plus dispersée (voir la section 2.2.1). On observe une séparation nette entre les échantillons qui présentent du drainage et ceux qui n'en présentent pas. Cette séparation correspond à une valeur particulière de la fraction volumique de particules, notée $\varphi_p^*(\lambda)$, au-dessus de laquelle le drainage devient non significatif. Ce comportement est dû au confinement des particules de métakaolin dans le réseau étroit et tortueux de la mousse. En augmentant λ , les effets de confinement dans le réseau interstitiel augmentent et la concentration en particules nécessaire pour atteindre le blocage est inférieure au cas où la suspension n'est pas confinée $\varphi_p^*(0)$: ainsi $\varphi_p^*(\lambda)$ diminue lorsque λ augmente. La Figure 2-20 montre que $\varphi_p^* = 0,12\lambda^{-1/4}$ dans la gamme des valeurs de λ étudiées. On remarque que les valeurs de φ_p^* sont considérablement inférieures aux valeurs rapportées dans les travaux de Haffner et al. [34], [35] pour des mousses de suspensions de particules sphériques : 0,46 et 0,57. Ceci peut être expliqué par la forme aplatie des particules de métakaolin.

Au-delà des valeurs de λ étudiées, la loi de puissance de φ_p^* en fonction de λ ne s'applique plus car on s'attend à observer la transition dite « d'exclusion des particules », lorsque ces dernières sont piégées dans les canaux de la mousse tandis que le liquide suspendant draine seul [34].

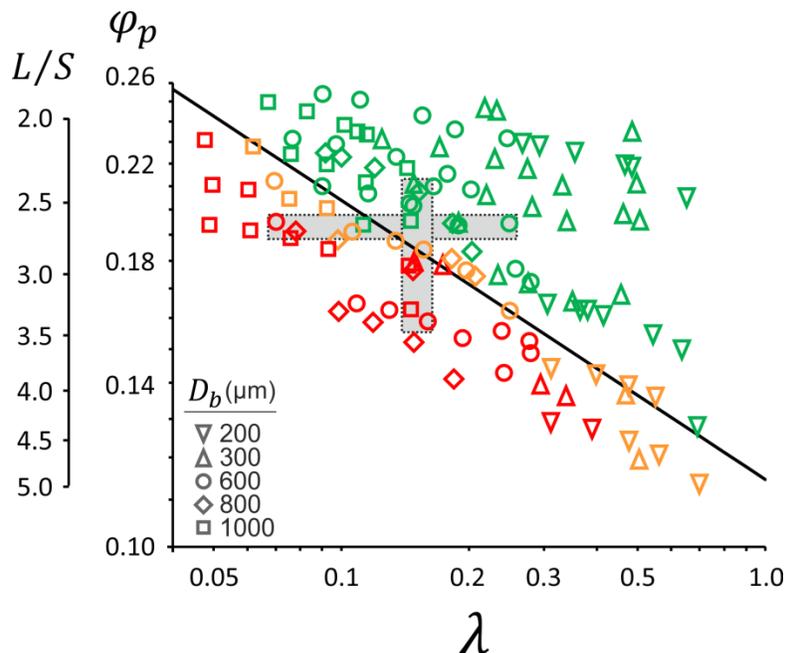


Figure 2-20 : Drainage des mousses de MK à l'état frais en fonction du paramètre de confinement λ donné par l'Eq. 1-8. Le graphe est tracé en échelle logarithmique. Les symboles en vert représentent les échantillons pour lesquels le drainage est insignifiant (i.e. la vitesse de drainage est inférieure à 10^{-2} mm/h). Les symboles en orange correspondent à un drainage limité à la périphérie de l'échantillon. Les symboles en rouge correspondent à des échantillons qui ont présentés un drainage considérable. La ligne continue correspond à $\varphi_p^* = 0,12\lambda^{-1/4}$. Les zones grises horizontale et verticale représentent une série de mesures rhéométriques effectuées sur des mousses de MK à l'état frais pour déterminer le module élastique et la contrainte deuil de la suspension de MK confinée dans le réseau de la mousse (voir plus loin dans le texte).

2.5.3. Viscosité effective :

Les effets de confinement observés pour les fractions volumiques en particules $\varphi_p(\lambda)$ inférieures à $\varphi_p^*(\lambda)$ peuvent être démontrés par l'augmentation de viscosité effective μ de la suspension de métakaolin qui s'écoule dans le réseau interstitiel de la mousse. La viscosité effective est déduite de la vitesse de drainage v_b (Figure 2-18 (d-f)). La mousse peut être vue comme un milieu poreux où l'écoulement se fait dans la phase interstitielle liquide à une vitesse moyenne v_D qui suit la loi de Darcy :

$$v_D = \frac{k\rho_{susp}g}{\mu} \quad \text{Eq. 2-20}$$

où k est la perméabilité de la mousse et $v_D = \phi_g v_b$ est la vitesse de Darcy qui correspond au débit de liquide divisé par la surface de l'échantillon traversée par l'écoulement. k est une fonction de la taille de bulles D_b et de la fraction de gaz ϕ_g . Pour les gammes de D_b et ϕ_g étudiées[67], la perméabilité de la mousse peut être exprimée comme suit : $k = f(\phi_g) \times D_b^2$ où

$$f(\phi_g) = \frac{(1-\phi_g)^{3/2}}{1700[1-2,7(1-\phi_g)+2,2(1-\phi_g)^2]^2}. \text{ Ainsi la viscosité effective s'écrit :}$$

$$\mu = \frac{f(\phi_g) \times D_b^2 \rho_{susp} g}{\phi_g v_b} \quad \text{Eq. 2-21}$$

Les valeurs de la viscosité effective sont calculées pour chaque échantillon puis classées selon quatre valeurs de λ : 0,1, 0,2, 0,35 et 0,6. En traçant la viscosité relative μ/μ_0 en fonction de φ_p , où μ_0 est la viscosité du liquide suspendant (i.e. la solution activante), on obtient le graphe de la Figure 2-21.

A une valeur donnée de λ , le drainage est arrêté quand φ_p atteint les valeurs qui correspondent à la divergence de la viscosité. Ces valeurs correspondent à quelques points de la courbe $\varphi_p^*(\lambda)$ de la Figure 2-20. Ainsi, chaque valeur de λ est caractérisée par une courbe de

viscosité qui dépend de la fraction volumique en particules φ_p allant de $\mu/\mu_0 \approx 1$ pour $\varphi_p < 0,1$ à la divergence $\mu/\mu_0 \rightarrow \infty$ pour $\varphi_p \approx \varphi_p^*$. Cela signifie que le mouvement des particules dans les canaux de la mousse est progressivement arrêté lorsqu'on augmente leur concentration φ_p , ou bien quand on augmente le paramètre λ , soit en diminuant la taille des bulles, soit en augmentant la fraction de gaz. L'arrêt total du mouvement et donc du drainage est possible quand on atteint la fraction φ_p^* .

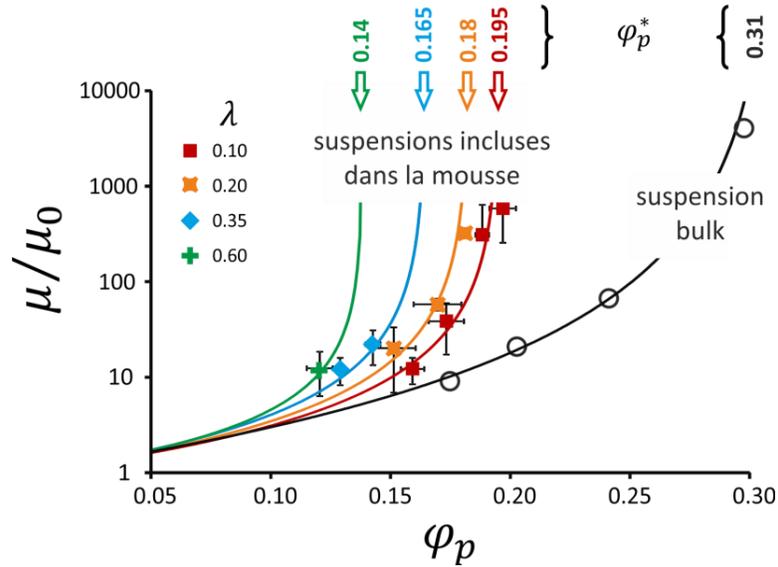


Figure 2-21 : Viscosité de la suspension de MK déduite de la vitesse de drainage de la mousse divisée par la viscosité de la solution activante, en fonction de la fraction volumique des particules. Les valeurs de viscosité ont été classées selon 4 valeurs de λ (0,1 ; 0,2 ; 0,35 et 0,6). La viscosité de cisaillement de la suspension bulk (déterminée par rhéométrie conventionnelle) est présentée pour comparaison. Les valeurs observées marquant la divergence de viscosité (i.e. drainage insignifiant) correspondent aux valeurs de $\varphi_p^*(\lambda)$ présentées sur la Figure 20. Les courbes en trait continu correspondent à l'Eq. 2-22 avec les paramètres $\varphi_p^{max} \cong \varphi_p^*$ (comme indiqué pour chaque courbe) et $B = 8$ (pour $\lambda = 0,1$), $8,5$ (pour $\lambda = 0,2$), 9 (pour $\lambda = 0,35$), $8,5$ (pour $\lambda = 0,6$), et 9 (pour la suspension bulk).

Nous comparons à présent ces résultats à la littérature. Nous nous référons à l'équation de Krieger-Dougherty pour les suspensions [68] :

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(1 - \frac{\varphi_p}{\varphi_p^{max}}\right)^{-B\varphi_p^{max}} \quad \text{Eq. 2-22}$$

Où B et φ_p^{max} sont des paramètres d'ajustement qui correspondent respectivement au coefficient d'Einstein (appelé aussi viscosité intrinsèque), et la fraction volumique maximale.

Pour le cas de particules sphériques, le coefficient d'Einstein prend la valeur $B = 2,5$ (Eq. 1-9). Cette valeur augmente significativement pour les particules prolates [69]. D'autre part, φ_p^{max} est proche de 0,6 pour les sphères monodisperses, et diminue considérablement pour les particules prolates [69]. La fraction volumique maximale de la suspension de métakaolin mesurée par rhéométrie conventionnelle (section 2.2.3.1) a été trouvée proche de 0,3. Nous traçons l'Eq. 2-22 sur la Figure 2-21 en considérant que $\varphi_p^{max} \cong \varphi_p^*$ pour chaque λ , et en ajustant le paramètre B. En prenant B=8-9, toutes les courbes théoriques s'accordent très bien avec les données, et ceci même pour la suspension bulk.

2.5.4. Renforcement mécanique des mousses de suspensions de métakaolin :

Le module élastique a été mesuré en mode oscillatoire sur des mousses de suspensions de métakaolin de taille de bulle $D_b = 600 \mu m$, (i) d'abord en augmentant φ_p à λ fixé (points verticaux sur la zone grise de la Figure 2-20, correspondant à $\varphi_p = 0,16 ; 0,18 ; 0,20 ; 0,22$ et $\lambda = 0,17$), (ii) puis en fixant φ_p et en augmentant λ par l'augmentation de ϕ_g (points horizontaux sur la zone grise de la Figure 2-20, correspondant à $\lambda = 0,07 ; 0,09 ; 0,17 ; 0,23$, ie. $\phi_g = 0,64 ; 0,70 ; 0,84 ; 0,89$ et $\varphi_p = 0,20$). Tout d'abord, afin de déterminer la limite en déformation du régime solide de la mousse suspension de MK (à $\varphi_p = 0,22$ et $\lambda = 0,17$), on a imposé une rampe de déformations de 10^{-4} à 10, à une fréquence de 1Hz. Les courbes obtenues sont montrées sur la Figure 2-22a. On remarque un premier palier du module élastique G' suivi d'une diminution à $\varepsilon = 6 \cdot 10^{-4}$, puis un second palier suivi encore une fois d'une diminution subite de G' à $\varepsilon = 1$. La diminution du module élastique G' est à chaque fois accompagnée par une augmentation du module visqueux, indiquant la présence d'écoulement. Pour des mousses de suspensions de particules sphériques, Gorlier et al. [70] ont montré que la première diminution du module élastique correspond à la limite d'élasticité de la suspension de particules confinée entre les bulles, et que la seconde diminution est liée à la mise en écoulement de l'assemblage de bulles.

À partir de cette mesure, l'amplitude maximale de déformation choisie doit être inférieure à la déformation critique ε_c , elle a été fixée à $\varepsilon_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ pour toutes les mesures du modèle élastique à différents φ_p et λ . Notons que si pour une valeur de λ différente de 0,17, la valeur fixée pour ε_0 est supérieure à la déformation critique, i.e. on sonde le matériau dans son régime liquide, alors les valeurs mesurées de G' seront sous estimées.

Des oscillations d'amplitude maximale $\varepsilon_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ ont été appliquées sur chaque mousse pendant 20 minutes. La mesure commence à t=34-40 min après le début du mélange entre la solution activante et le métakaolin, du fait du temps nécessaire pour le remplissage de la

cuve. Un exemple de courbe ainsi obtenue est présenté sur la Figure 2-22b. Le module élastique augmente rapidement pendant les premières secondes, puis évolue lentement. La valeur de G' relevée et discutée par la suite est $G'(600s)$.

Enfin, la mousse est mise en écoulement à $t=1h$, à taux de cisaillement égal à $10^{-3}s^{-1}$. La courbe d'écoulement obtenue est caractérisée par un maximum de contrainte appelé contrainte seuil, et par un pic de contrainte nommé « overshoot ». La présence de cet overshoot signifie que la contrainte nécessaire pour la mise en écoulement de la mousse de MK est supérieure à la contrainte nécessaire à son écoulement. Ce comportement est généralement observé lors de la mise en écoulement des mousses, et il est expliqué par la réorientation des films de la mousse dans le sens de l'écoulement, et par les effets de la dissipation interfaciale qui retardent le début des réarrangements. Il est aussi observé au cisaillement des milieux granulaires denses [71].

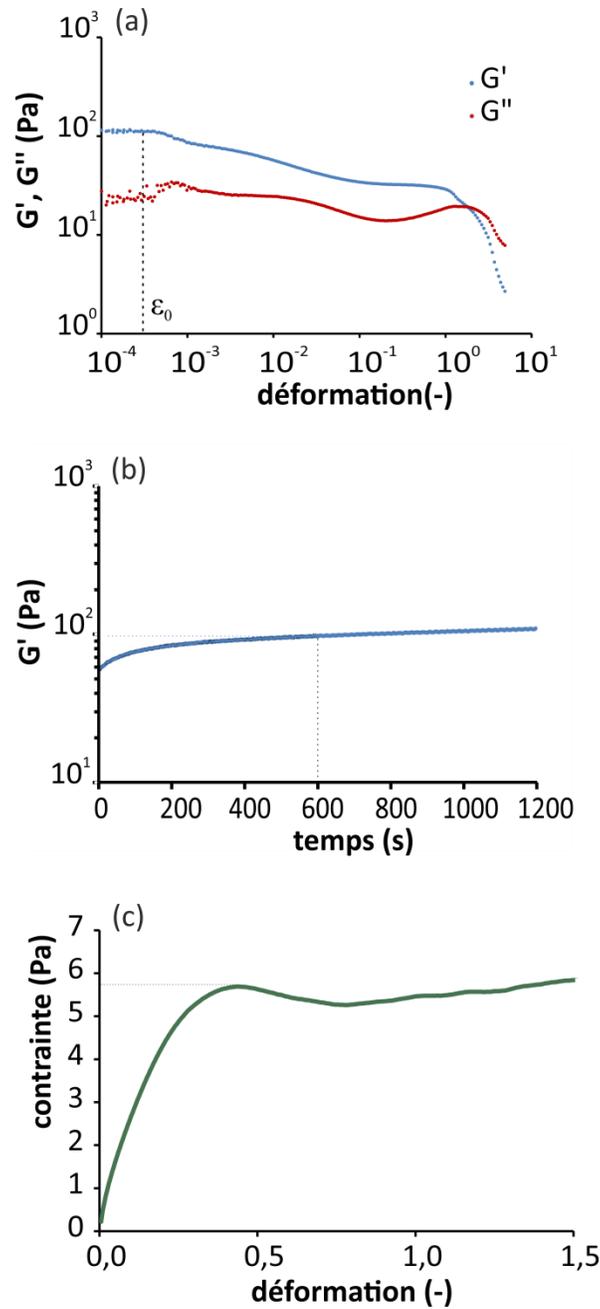


Figure 2-22 : Exemple de mesures rhéologiques sur une mousse de MK avec $D_b = 600 \mu m$, $\varphi_p = 0,22$ et $\lambda = 0,17$. (a) évolution des modules élastique et visqueux en fonction de la déformation imposée de 10^{-4} à 10 à fréquence de 1Hz dans le but de déterminer la déformation critique. (b) Détermination du module élastique de la mousse par des oscillations de déformation d'amplitude maximale $\epsilon_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ à fréquence de 1Hz. La valeur de G' retenue pour $t=600s$ après le début de la mesure. (c) Courbe de mise en écoulement de la mousse de MK à taux de cisaillement constant et égal à $10^{-3} s^{-1}$. La valeur retenue est la valeur de l'overshoot.

2.5.4.1 Effet sur le module élastique :

Gorlier et al. [56] ont montré que le module élastique de mousses de fluides complexes dans le régime élastique peut être compris comme l'addition de la contribution de la matrice élastique interstitielle (de module élastique G_0), de celle de l'assemblage de bulles $G'(\phi_g, 0)$, ainsi qu'une fonction du nombre élasto-capillaire $Ca_{el} = G_0 / \left(\frac{2\gamma}{D_b}\right)$ où γ est la tension de surface des bulles dans la solution moussante. Il est alors possible d'exprimer ce nombre en fonction du module élastique de la mousse de fluide complexe divisé par le module élastique de la mousse aqueuse équivalente (de la même fraction d'air ϕ_g) et de la fraction en gaz ϕ_g , i.e. $Ca_{el} = f\left(\frac{G'(\phi_g, G_0)}{G'(\phi_g, 0)}, \phi_g\right)$. A partir de la mesure du module élastique de la mousse de MK, il est donc possible de déterminer Ca_{el} puis d'en déduire G_0 . Notons qu'il est nécessaire d'estimer le module $G'(\phi_g, 0)$ de la mousse aqueuse de référence [13], [72] :

$$G'(\phi_g, 0) = 1,6\gamma\phi_g \times (\phi_g - \phi_c) / \left(\frac{D_b}{2}\right) \quad \text{Eq. 2-23}$$

Où $\phi_c = 0,64$ est la valeur de la fraction volumique de l'empilement compact dans le cas de mousse monodisperse désordonnée au-delà de laquelle des films sont créés entre les bulles, et $\gamma = 30,7 \text{ mN.m}^{-1}$ est la tension de surface de la solution de Glucopon utilisée pour le moussage, mesurée à 20 °C avec un tensiomètre (Teclis).

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2-23. Comme attendu, G_0 augmente considérablement en fonction de la fraction interstitielle en particules φ_p quand le paramètre de confinement λ est fixé. Cependant, l'augmentation de ce module élastique n'est pas due seulement à l'augmentation de la concentration en particules φ_p . En effet, comme le montre la comparaison aux mesures du module élastique de la suspension seule (bulk), le renforcement observé est 5 fois plus grand que l'effet induit seul par l'augmentation de φ_p . Il y a donc un effet du confinement exercé par les parois des bulles sur les particules du réseau de la mousse. Ceci est aussi confirmé par la Figure 2-23b, où cette fois-ci φ_p est maintenue constante et où le renforcement résulte de l'augmentation de λ .

2.5.4.2. Effet sur la contrainte seuil :

Pour obtenir la contrainte seuil interstitielle à partir de la mesure de la contrainte seuil de la mousse de MK, nous disposons des travaux de Gorlier et al. [73], qui ont montré que la contrainte seuil $\tau_y(\phi_g)$ d'une mousse d'émulsion concentrée dépend du nombre capillaire de Bingham : $Ca_y = \tau_{y0} D_b / 2\gamma$ où τ_{y0} est la contrainte seuil du matériau interstitiel. La contrainte seuil de la mousse de MK divisée par la contrainte seuil de la mousse aqueuse équivalente est alors donnée par [73] :

$$\tau_y(\phi_g) / \tau_y(0) = 1 + c (1 - \phi_g)^{4/3} Ca_y^{2/3} \quad \text{Eq. 2-24}$$

où $c \approx 110$ est un paramètre d'ajustement, et $\tau_y(0) = 0.6 * \left(\frac{2\gamma}{D_b}\right) * (\phi_g - \phi_c)^2$ est la contrainte seuil de la mousse aqueuse équivalente [13], [74]. Comme pour le module élastique, la mesure de la contrainte seuil de la mousse de MK permet de déterminer Ca_y puis d'en déduire τ_{y0} .

Il est nécessaire de faire remarquer deux points importants : (i) les matériaux étudiés par Gorlier et al. [73] ont une rhéologie caractérisée par un plateau plastique après la mise en écoulement. Autrement dit, lorsque l'assemblage de bulles se met à s'écouler, le matériau interstitiel s'écoule avec une valeur de contrainte connue. Les pâtes de MK ont une rhéologie plus complexe, en particulier la contrainte évolue (décroit généralement) après la mise en écoulement. Ceci suggère que pour notre système, l'Eq. 2-24 ne puisse être utilisée aussi directement que souhaité ; (ii) les fractions de gaz étudiées sont sensiblement inférieures à celles ayant servi à la mise en évidence de la loi empirique Eq. 2-24.

Nous estimons maintenant la contrainte seuil de la suspension interstitielle à partir de Eq. 2-24, pour les mousses caractérisées par 84% de gaz et $\lambda = 0,17$. Les résultats sont reportés sur la Figure 2-23c. La contrainte seuil de la suspension interstitielle, τ_{y0} , augmente considérablement en fonction de ϕ_p et excède la contrainte seuil de la suspension d'un facteur 10, ce qui s'explique, là encore, par l'effet du confinement. Toutefois, la contrainte seuil de la suspension interstitielle ne dépasse pas 10 Pa, ce qui peut sembler faible pour contrer le murissement des bulles. Il est probable que ces valeurs de τ_{y0} soient sous-estimées compte-tenu des deux remarques précédentes.

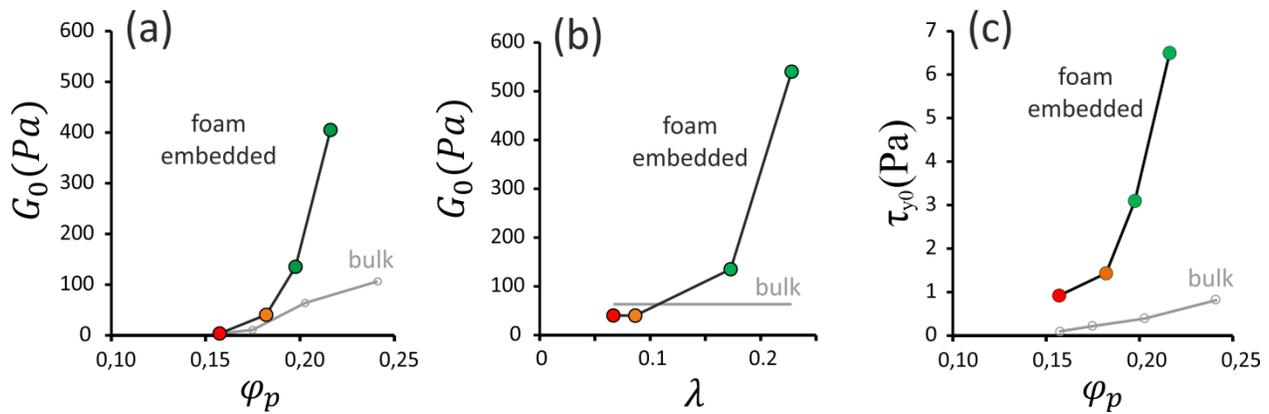


Figure 2-23 : Module élastique et contrainte seuil de la suspension de MK incluse dans la mousse, déduits des mesures rhéométriques sur les mousses de MK à l'état frais. (a,c) Le module élastique et la contrainte seuil en fonction de φ_p quand $\lambda = 0,17$ respectivement (série verticale montrée dans la zone grise de la Figure 20). (b) Le module élastique en fonction de λ à $\varphi_p = 0,195$ (série horizontale montrée dans la zone grise de la Figure 20). Les codes couleurs des figures 19 et 20 sont utilisés ici, i.e. les symboles verts correspondent à des échantillons qui n'ont pas subi de drainage. Le module élastique et la contrainte seuil de la suspension de MK obtenus par rhéométrie conventionnelle sont représentés pour comparaison.

2.6. Morphologie des mousses solides de suspensions de métakaolin :

2.6.1. Détection du drainage :

Nous avons utilisé la micro-tomographie pour étudier le profil de densité (sur la hauteur) de quelques échantillons à comportements différents vis-à-vis du drainage. Ces échantillons sont cylindriques et font 5 cm de hauteur et 2,6 cm de diamètre. Les images de tomographie ont été obtenues à l'aide du scanner Ultratom de RX solutions du laboratoire Navier. Ce dispositif comprend une source de rayons X Hamamatsu L10801(230 kV) et un détecteur Paxscan Varian 2520 V at-panel. Tous les scans ont été réalisés à 100 kV et 70 μ A. La fréquence d'image est de 4 images par seconde et 12 images sont moyennées pour produire une projection (le temps d'exposition effectif est donc de 3s). La reconstruction tomographique 3D a été effectuée avec le logiciel commercial X-Act développé par RX-Solutions. La taille du voxel pour les images obtenues est de 44,67 μ m. Sur les images reconstruites, les pores apparaissent noirs et la matrice géopolymère est en gris clair. Compte-tenu de l'information recherchée ici, i.e. le profil de porosité sur toute la hauteur de l'échantillon, les images obtenues sont volontairement relativement pixellisées. A partir de ces images, nous avons utilisé le logiciel libre ImageJ. Après le seuillage des images avec la méthode Otsu, nous obtenons des images binaires. Pour chaque image, la fraction de niveau de gris correspondant à la porosité est calculée, puis tracée en fonction de la position z de l'image dans l'échantillon. La Figure 2-24 présente les profils de fraction de gaz pour trois échantillons différents.

On constate que pour l'échantillon qu'on a considéré comme stable vis-à-vis du drainage (symbole de couleur verte sur les figures précédentes), la porosité est constante sur toute la hauteur. En revanche, la porosité de l'échantillon qui a drainé est presque nulle en bas de l'échantillon, où une couche de géopolymère est formée, et augmente en fonction de la hauteur. Concernant l'échantillon au comportement intermédiaire (couleur orange sur les figures précédentes), la porosité est homogène sur toute la hauteur de la courbe avec une légère augmentation en haut de l'échantillon. Ces échantillons ne présentent qu'un peu de drainage pariétal, expliqué par le fait que les bords de plateaux pariétaux sont de section plus grande, diminuant ainsi localement la valeur du paramètre de confinement λ . Ces mesures, réalisées sur les échantillons solides, confirme bien l'effet du drainage mesuré dans les expériences précédentes, sur les échantillons frais.

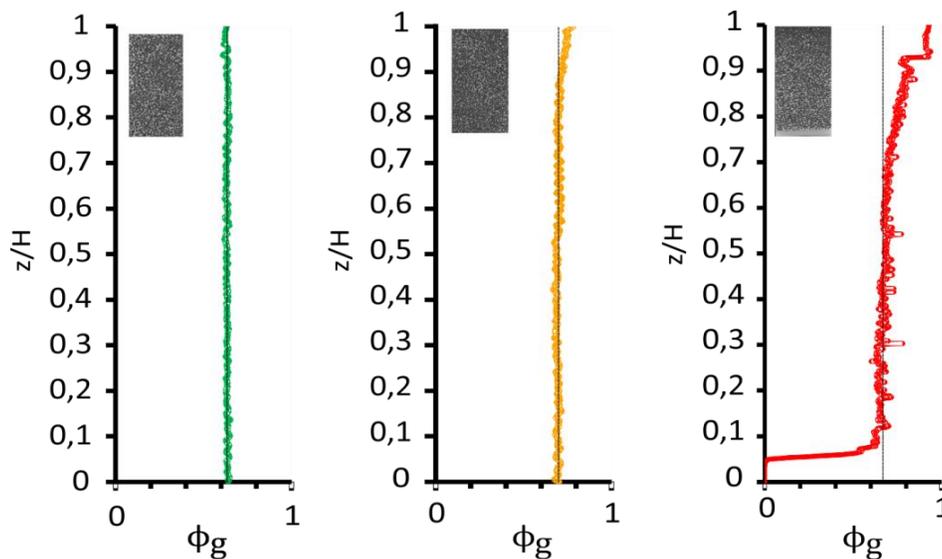


Figure 2-24 : Profil de fraction d'air en fonction de la position sur la hauteur de l'échantillon. Les codes couleurs des figures 19 et 20 sont utilisés ici, i.e. la courbe verte correspond à un échantillon qui n'a pas subi de drainage ($\varphi_p = 0,232$ et $\lambda = 0,051$), la courbe orange à un drainage limité à la périphérie de l'échantillon ($\varphi_p = 0,227$ et $\lambda = 0,062$), puis la rouge correspond à un échantillon qui a subi un drainage considérable ($\varphi_p = 0,194$ et $\lambda = 0,049$).

2.6.2. Morphologie des mousses solides :

Les images de microscopie à balayage représentées sur la Figure 2-25 montrent une mousse de géopolymère solide de 800 μm en taille de pores et 85% en fraction de gaz (à gauche) et une coupe transversale d'un des bords de plateaux de cette mousse (à droite). Les pores, qui correspondent aux bulles avant le durcissement de l'échantillon, sont connectés par des fenêtres

que nous appellerons « ouvertures ». Ces ouvertures correspondent aux films de liquide qui ont cassés et disparus après le démoulage des échantillons car ils ne contenaient pas de particules de MK. Ceci confirme que les particules de métakaolin se placent dans le réseau de la mousse et ne s'adsorbent pas aux interfaces avec le tensioactif utilisé.

On constate aussi que la matière constituant les bords de Plateau est principalement amorphe. On y distingue quelques particules de Métakaolin qui n'ont pas réagi entièrement, dont la taille peut atteindre une vingtaine de microns. La surface des pores est globalement lisse, ce qui signifie que les particules ont été confinées entre les parois des bulles en épousant leur forme. Toutefois, quelques structures en aiguilles se sont formées sur les parois à cause de la cristallisation, lors du séchage, de l'excès de silicate de sodium présent dans la solution basique.

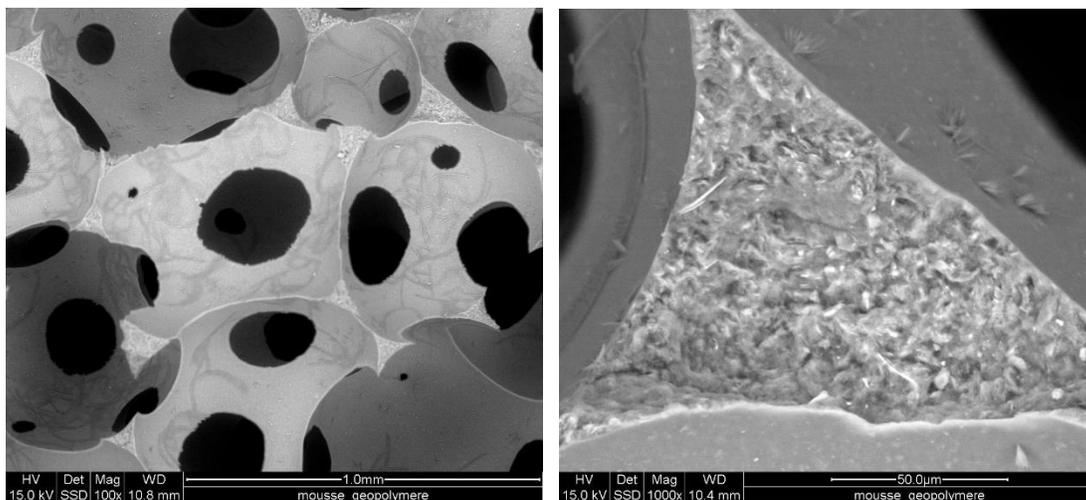


Figure 2-25 : Images de microscopie à balayage électronique d'une mousse de MK à l'état solide de $D_b = 800\mu m$ et $\phi_g = 85\%$.

La Figure 2-26 présente des images obtenues par microscopie optique, pour de mousses de même taille de bulle ($D_b = 800\mu m$) et plusieurs fractions de gaz ϕ_g . On remarque que l'augmentation de la fraction de gaz permet d'augmenter la taille des ouvertures entre les bulles, en réduisant la taille des bords de plateaux. L'échantillon à 94% d'air est très fragile.

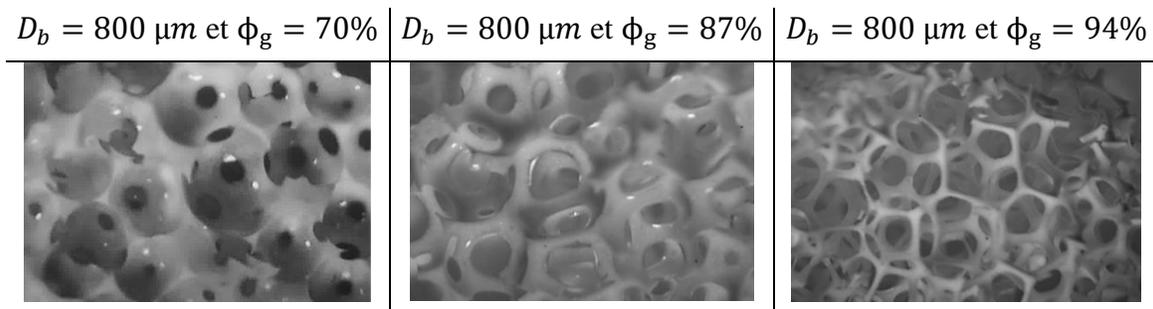


Figure 2-26 : Images de mousses solides à taille de bulles $D_b = 800 \mu\text{m}$ et à différentes fractions de gaz ϕ_g .

2.6.3. Caractérisation de la morphologie : tailles de pores et d'ouvertures.

Comme expliqué dans la section 2.3.2.1, la taille des bulles est mesurée à la paroi de la colonne de génération de la mousse aqueuse. Après le durcissement, les tailles des pores et des ouvertures sont mesurées sur les échantillons qui n'ont pas présenté de drainage, soit par microscopie optique, soit par micro-tomographie. La micro-tomographie offre l'avantage de permettre une mesure du volume de chaque pore identifié, sur un grand nombre de pores. Toutefois, cette méthode ne peut être utilisée de manière systématique, compte-tenu de la durée nécessaire pour « scanner » chaque échantillon (plusieurs heures). La microscopie optique permet d'obtenir l'information sur la taille moyenne des pores en un temps beaucoup plus réduit, mais avec une statistique moins importante. Par ailleurs, le repérage des pores est relativement difficile par microscopie lorsque les échantillons sont peu denses, comme illustré sur la figure 27. Pour les échantillons les plus denses, les pores sont aisément identifiables par leur forme sphérique. Il est aussi possible d'observer la surface latérale des échantillons (voir Figure 2-17) et de mesurer les distances centre-à-centre. Les tailles d'ouvertures peuvent être mesurées relativement facilement par microscopie optique.

La Figure 2-27 compare les diamètres des bulles (mesurées à la colonne) et les diamètres des pores mesurés par microscopie D_p . On constate que la taille des bulles est conservée jusqu'au durcissement de l'échantillon. Cependant les tailles des pores sont un peu plus grandes que les tailles mesurées à la paroi de la colonne $D_b : D_p \approx 1,08 \times D_b$.

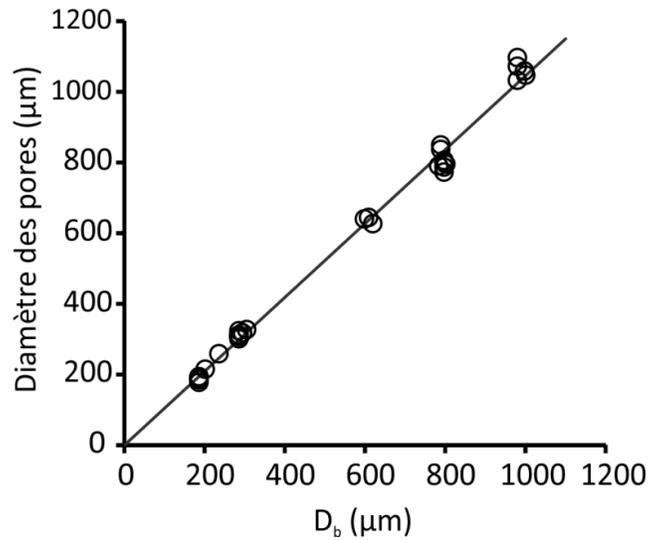


Figure 2-27 : diamètres de pores mesurés à la loupe binoculaire sur 30 échantillons en fonction des diamètres de bulles mesurés à la paroi de la colonne de génération de la mousse aqueuse.

A partir des images de microscopie optique, nous avons mesuré des distributions de tailles d'ouvertures pour des échantillons à différentes tailles de pores et différentes fractions solides $\phi_s = 1 - \phi_g$. La Figure 2-28 présente le rapport D_o/D_p moyen en fonction de la fraction solide, où D_o est le diamètre d'ouverture. Ce rapport décroît en fonction de ϕ_s . En encart, le rapport s/D_o est représenté, où s est l'écart-type de ces distributions. Ce rapport ne semble pas dépendre de la fraction solide, et sa valeur moyenne est de 0,25.

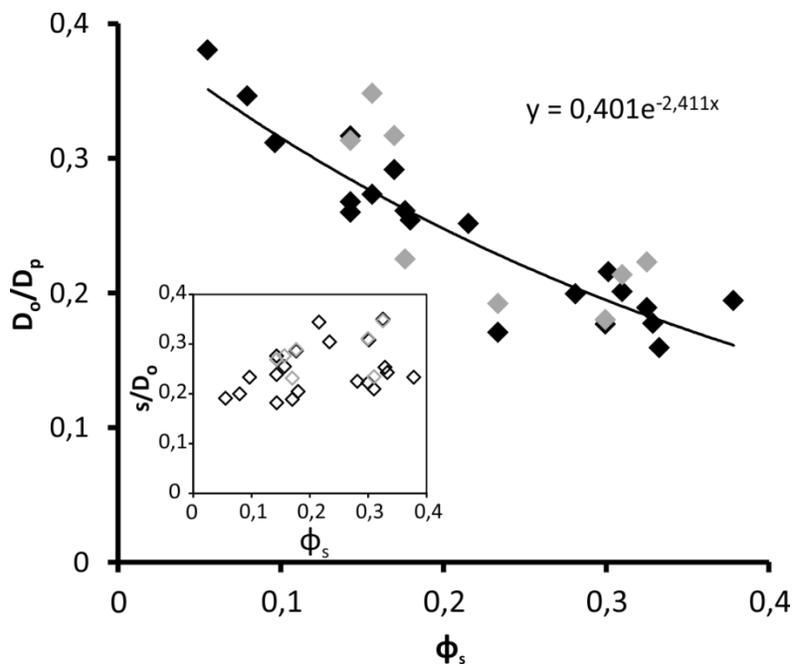


Figure 2-28 : Evolution du rapport entre le diamètre des ouvertures et le diamètre des pores moyens D_o/D_p des mousses de géopolymère en fonction de leur fraction solide ϕ_s . Encart : le rapport entre l'écart-type des distributions s et leur diamètre d'ouvertures moyen D_o , en fonction de la fraction solide ϕ_s . Les symboles noirs correspondent aux distributions obtenues par microscopie, et les symboles gris à celles obtenues par micro-tomographie.

La micro-tomographie a aussi été utilisée pour obtenir la distribution des tailles de pores dans les mousses de géopolymères solides. Des images de petits échantillons de taille $5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ (découpés dans les échantillons de départ) ont été obtenues en utilisant le scanner Ultratom de RX solutions. Les mesures comprenaient une sources de rayons X Hamamatsu L10801(230 kV) et un détecteur Paxscan Varian 2520 V at-panel. Les scans ont été réalisés à 60kV et 85 μ A. La fréquence d'images est de 2 images par secondes et 16 images sont moyennées pour produire une projection (le temps d'exposition effectif est donc de 8s). La reconstruction tomographique 3D a été effectuée avec le logiciel commercial X-Act développé par RX-Solutions. La taille de voxel pour les images obtenues est de 5 μ m. Sur les images reconstruites, les pores apparaissent noirs et la matrice géopolymère est en gris clair.

Le traitement d'images a été effectué sur le logiciel libre imageJ. On utilise d'abord un filtre de fermeture (closing filter) en utilisant le plugin MorphoLibJ avec une sphère de rayon 2 pixels afin de réduire le bruit des images. Ensuite, on applique un seuillage pour séparer les deux phases représentées dans l'image (l'air dans les pores et la matrice géopolymère) à travers une binarisation. Il est important de bien choisir la valeur du seuillage. Si elle est trop élevée, la matrice est alors rognée, ce qui conduit à une surestimation du volume d'air. À l'inverse, si la valeur du seuillage est trop faible, le volume poreux sera sous-estimé. Une des manières de tester la pertinence du seuillage utilisé est de calculer la fraction des pixels représentant la porosité sur le total des pixels, et de la comparer à la fraction d'air réelle de l'échantillon. Nous avons choisi un seuillage automatique par la méthode Otsu qui permet de retrouver une valeur proche de la fraction réelle de l'échantillon étudié, comme le montre l'encart de la Figure 2-29. Comme la luminosité change d'une image à l'autre, le seuillage automatique permet d'adapter la valeur du seuil pour chaque coupe. Après cette étape, on applique l'opération de « la ligne de partage des eaux » en 3D (3D Distance Transform Watershed) qui permet de séparer les pores qui se touchent du fait de leur inter-connectivité. On dilate ensuite la matrice d'un pixel pour accentuer cette séparation. Enfin, le plugin 3D Object Counter [75] permet d'identifier chaque pore i , en spécifiant son volume duquel on déduit le diamètre du pore $(6V_{p,i}/\pi)^{1/3}$.

Par ailleurs, la soustraction des images issues du filtre Watershed avec celles obtenues du seuillage permet de « matérialiser » les ouvertures. Ensuite, le plugin 3D Object Counter renvoie la distribution des tailles d'ouvertures. Des lignes de code ont été ajoutées dans ce plugin pour calculer, pour chaque ouverture détectée, le plan moyen (d'équation $ax + by + cz + d = 0$) et le rayon moyen. La comparaison des résultats avec les tailles mesurées par microscopie optique a

montré que le traitement est satisfaisant pour la taille des pores. Cependant, pour les ouvertures, la moyenne obtenue par traitement des images de tomographie est systématiquement plus grande que celle mesurée par microscopie, d'environ $25\mu\text{m}$, quelle que soit la taille de pores. Cet écart correspond à environ deux voxels à chaque extrémité des diamètres d'ouverture, ce qui semble donc relié à la résolution de nos images, qui devient critique pour ces objets relativement étroits. Nous avons choisi de corriger les valeurs obtenues par μ -tomographie, pour les faire correspondre aux mesures par microscopie optique, en leur retranchant $25\mu\text{m}$.

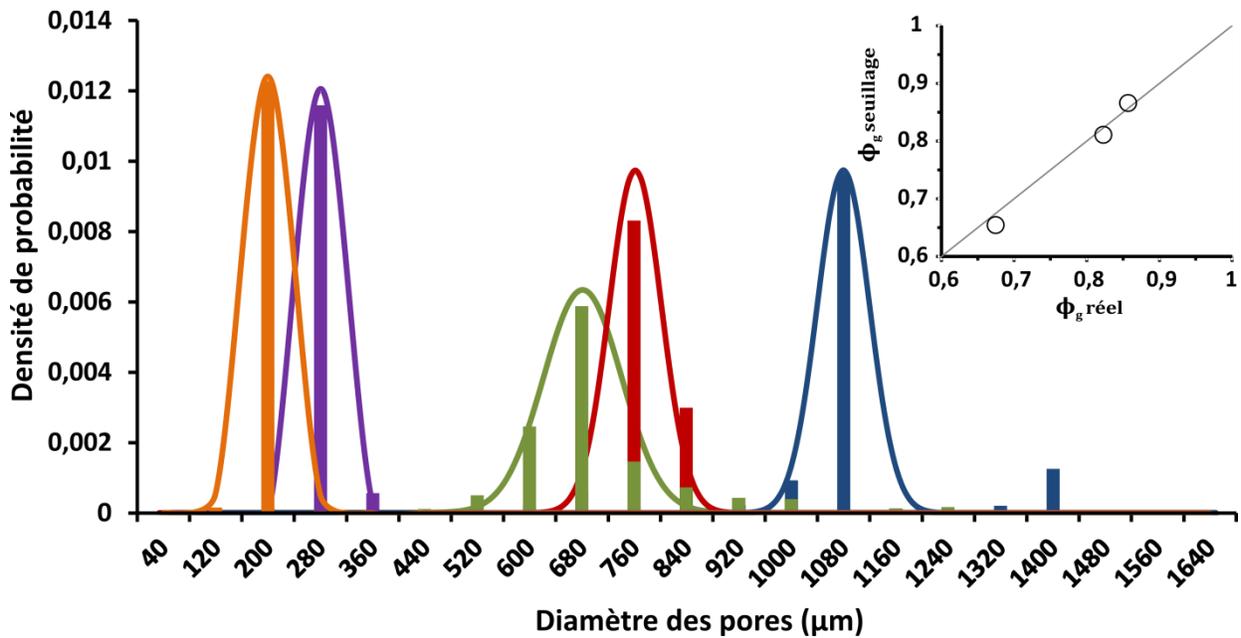


Figure 2-29 : Distribution des tailles de pores pondérée par le volume (densité de probabilité) pour cinq échantillons. Les cinq courbes gaussiennes sont tracées avec des moyennes et des écart-types égaux à : $200\mu\text{m}$ et $32\mu\text{m}$, $300\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$, $670\mu\text{m}$ et $60\mu\text{m}$, $770\mu\text{m}$ et $40\mu\text{m}$, $1070\mu\text{m}$ et $40\mu\text{m}$. Encart : fraction de gaz résultante du seuillage par la méthode Otsu en fonction de la fraction de gaz réelle de l'échantillon.

Les distributions de tailles de pores sont représentées sur la Figure 2-29 pour différents échantillons. On constate que les distributions sont très étroites du fait de l'utilisation d'une mousse aqueuse monodisperse et de l'absence de mûrissement. Cet effet est accentué pour les plus petites tailles de pores (200 et $300\mu\text{m}$) dont les distributions sont très resserrées. Ceci peut s'expliquer par l'utilisation du perfluorohexane dans la production de leurs mousses aqueuses.

La Figure 2-29 présente quelques distributions de tailles d'ouvertures pour des échantillons de tailles de pores de $300\mu\text{m}$ et $1000\mu\text{m}$ à fraction volumique d'air de 70% et 85% , montrant que ces tailles sont contrôlées par la taille des pores et la fraction de gaz.

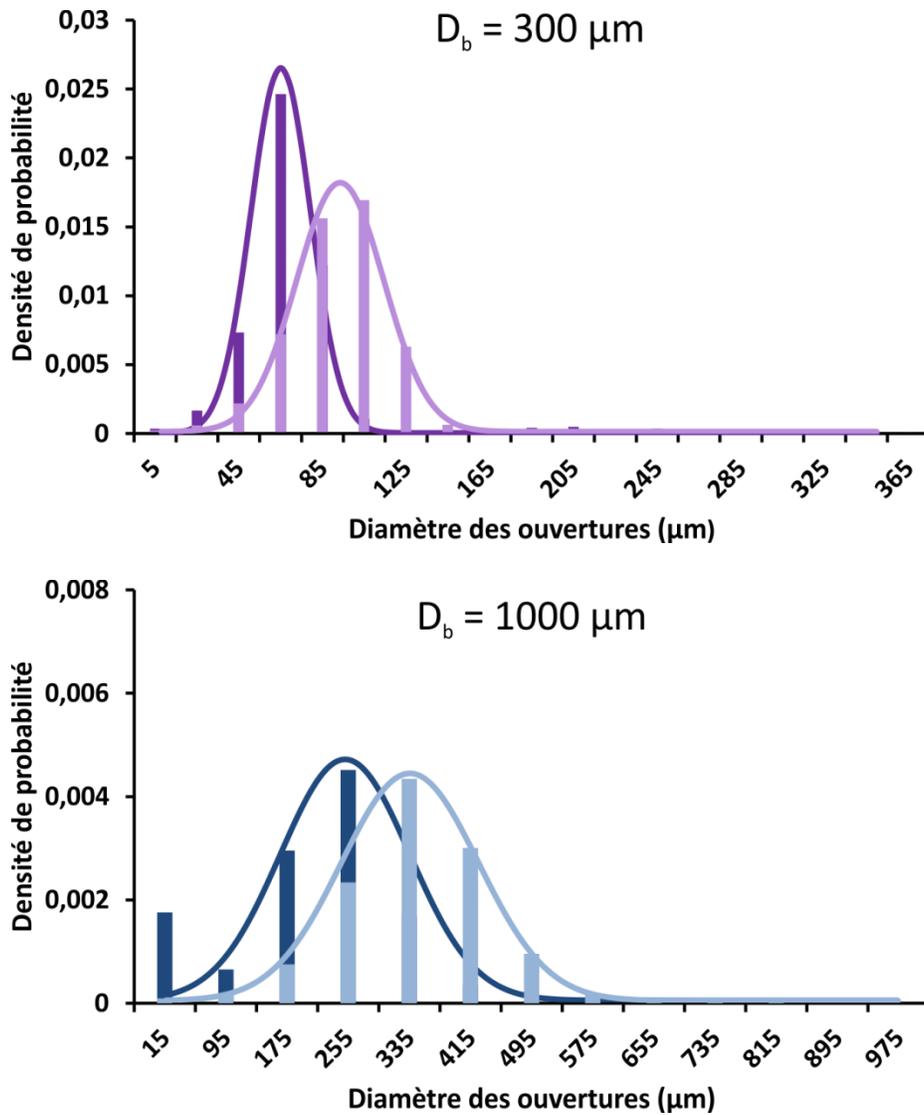


Figure 2-30 : Distributions de tailles d'ouvertures de quatre échantillons à 300 μm et 1000 μm . les couleurs foncées correspondent à des échantillons à fraction volumique d'air $\phi_g = 70\%$, et les couleurs sombres correspondent à $\phi_g = 85\%$. Les quatre courbes gaussiennes sont tracées avec des moyennes et des écart-types égaux à : 65 μm et 15 μm , 95 μm et 22 μm , 250 μm et 85 μm , 335 μm et 90 μm .

Les valeurs de tailles de pores obtenues par microscopie sont à peu près égales à celles trouvées par μ -tomographie. Dans les prochains chapitres, nous prendrons en compte les tailles de pores obtenues sur les mousses solides par microscopie ou μ -tomographie. Quand celles-ci n'ont pas été mesurées, nous considérons à que le diamètre du pore est égal à $D_p \approx 1,08 \times D_b$, puisque la taille des bulles a été systématiquement mesurée à la paroi de la colonne pour tous les échantillons.

2.7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié la stabilité de mousses de suspension de métakaolin produites par l'introduction d'une mousse aqueuse monodisperse dans une suspension de métakaolin, en considérant le tensioactif nécessaire au moussage, la taille des bulles, la fraction de gaz, et la concentration en particules. Nous avons montré que plusieurs des tensioactifs étudiés n'étaient pas appropriés pour le moussage par notre méthode, et que seul le GlucoPON permettait d'obtenir des résultats satisfaisants. Cependant, l'utilisation de ce tensioactif ne garantit pas le contrôle de la morphologie jusqu'au durcissement du géopolymère. En effet, le drainage qui résulte de la différence de densité entre l'air contenu dans les bulles et la suspension de métakaolin, ainsi que le murissement qui consiste en l'échange de gaz entre les bulles, constituent des mécanismes destructeurs qui peuvent empêcher la préservation de la morphologie.

Des mousses de suspensions de métakaolin couvrant de larges gammes de valeurs de fraction de gaz, de tailles de bulles et de concentration en métakaolin ont été produites et étudiées. La mesure de la vitesse de drainage pour ces mousses, a permis de montrer que le drainage peut être bloqué quand la concentration en particules dans le réseau de la mousse est supérieure à une valeur critique, qui dépend de la taille des bulles et de la fraction en gaz. Ce comportement est expliqué par la transition de « jamming » de la suspension interstitielle, accentuée ici par le confinement, comme observé lors d'une étude antérieure portant sur le drainage de mousse de particules sphériques [34], [35]. Le paramètre de confinement (défini par le rapport entre la taille des particules et la tailles des constriction entre les bulles) contrôle le drainage de ces mousses : la concentration critique en particules diminue en fonction du paramètre de confinement, ce qui permet de bloquer le drainage avec une concentration en particules plus faible.

L'autre conséquence du confinement des particules dans le réseau de la mousse est de bloquer le murissement. Ceci a été observé pour les bulles de taille supérieure à 500 μm .

Les résultats rapportés dans ce chapitre donnent donc une explication physique au contrôle de la morphologie constaté pour certaines mousses de suspensions de métakaolin. Cette compréhension, en plus de la maîtrise de la formulation chimique des géopolymères, peut permettre de produire et de concevoir des mousses à morphologie contrôlée. Quelle que soit la méthode de moussage étudiée, la taille de bulles, la concentration en particule de la pâte de géopolymère et la fraction d'air sont des paramètres qui entrent en jeu dans le problème posé par la stabilité de ces systèmes à l'état frais.

Chapitre 3

3. Suivi de la cinétique de la géopolymérisation des mousses de métakaolin : suivi par RMN du proton

3.1. Introduction :

L'une des caractéristiques intéressantes du géopolymère est qu'il peut atteindre une prise relativement rapide en continuant d'évoluer vers sa résistance mécanique finale [76]. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la cinétique de géopolymérisation dans le but de la comprendre et de la contrôler [48], [49], [77]. Dans cette optique, diverses méthodes ont été utilisées pour suivre cette réaction. Par exemple, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a été utilisée pour étudier les évolutions structurelles à l'échelle du nanomètre [78]. La relaxométrie par résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN) a permis de distinguer les étapes successives de la réaction [79]. La RMN multi-nucléaire a permis d'élucider les mécanismes impliqués dans la précipitation et la polycondensation des espèces aluminosilicates [80]–[82]. L'analyse par la fonction de distribution des paires de neutrons in situ a aussi été utilisée pour suivre les changements de la structure [83]. Par ailleurs, des mesures rhéologiques dynamiques ont apporté des informations importantes concernant le durcissement qui accompagne la réaction chimique [80], [84], [85]. Avec le même objectif, la rhéométrie ultrasonore a été employée par Rouyer et al. [86] pour suivre la cinétique du durcissement du géopolymère.

Dans ce chapitre, nous évaluons le potentiel de la relaxométrie RMN du proton (^1H RMN) à bas champ pour suivre la cinétique de la géopolymérisation des mousses de métakaolin. Une première étape consiste à étudier la cinétique des pâtes de métakaolin, en comparant les résultats obtenus par RMN et ceux obtenus par rhéométrie oscillatoire conventionnelle et rhéométrie ultrasonore. Nous montrerons que le suivi des temps de relaxations longitudinale (T_1) et transversale (T_2) obtenus par ^1H RMN permet de déterminer, de façon non destructive et non invasive, la période de géopolymérisation intense, associée à des évolutions rapides des modules de cisaillement. Nous appliquons ensuite la méthode RMN pour étudier la prise des mousses de métakaolin.

3.2. Matériaux utilisés :

3.2.1. Pâtes de géopolymère :

Les pâtes de géopolymère ont été préparées en mélangeant une solution de silicate de sodium avec un métakaolin. Les solutions de silicate de sodium ont été préparées en diluant une solution commerciale de silicate de sodium dans une solution d'hydroxyde de sodium. La solution commerciale de silicate de sodium a été fournie par MERCK KGaA, ses composants chimiques sont les suivants : Na₂O à 8%*m* et SiO₂ à 27%*m*. La solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) est obtenue en dissolvant des pastilles de NaOH dans de l'eau. On a laissé reposer le mélange pendant 24h au moins avant son utilisation. Nous avons utilisés 3 métakaolins différents, que nous appellerons MK1, MK2 et MK3. Le MK1 est l'Argical M1200s, fourni par AGS Minéraux (France). Les métakaolins MK2 et MK3 ont été synthétisés et fournis par le professeur Ta-Wui Cheng de la National Taipei University of Technology. Les compositions chimiques de ces matériaux sont présentées dans le Tableau 3-1. Les particules de métakaolin sont mélangées à la solution de silicate de sodium à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 5min. La température de cure a été variée ainsi que le rapport liquide/solide (Liq/Sol) qui correspond au rapport entre les masses de la solution de silicate de sodium et la poudre de métakaolin. Les ratios molaires sont spécifiés dans le Tableau 3-2. Notons que certains échantillons ne diffèrent que par leur température de cure.

	Composants chimiques (% <i>m</i>)				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Autre
MK1	39,0	55,0	1,8	1,5	1,6
MK2	30,5	51,7	1,1	2,1	14,5
MK3	43,4	52	1,07	2,8	0,73

Tableau 3-1 : compositions chimiques en pourcentage massique des métakaolins utilisés.

3.2.2. Mousses de géopolymère :

Des mousses de géopolymère monodisperses ont été produites selon la méthode décrite dans la section 2.3.2, à partir du métakaolin MK1. Les fractions de gaz ϕ_g varient entre 0,70 et 0,85. Des pâtes de géopolymère initialement caractérisées par un rapport Liq/Sol = 2,0 sont mélangées à différents volumes de mousse aqueuse (à base de GlucoPON). De ce fait, les ratios molaires H₂O/Na₂O finaux se trouvent légèrement modifiés par l'ajout de la solution de GlucoPON (voir le Tableau 3-2, R1 à R4). Afin de comparer les temps de prise des mousses de géopolymère à ceux de pâtes géopolymères, nous avons préparés des pâtes dites *de référence*

avec les mêmes compositions que les mousses de géopolymère, y compris le Glucocon. Ces pâtes de référence sont représentées dans le Tableau 3-2 par les échantillons R1 à R4.

				Ratios molaires de l'échantillon		Ratios molaires de la solution activante		Tensioactif
	Métakaolin	Temp. (°C)	Liq./Sol.	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	Si/Al	H ₂ O/Na ₂ O	SiO ₂ /Na ₂ O	% m/m _{tot}
1	MK1	20	2,00	1,35	1,88	14,68	1,01	0,000
2	MK1	20	1,80	1,22	1,81	14,68	1,01	0,000
3	MK1	20	1,70	1,15	1,78	14,68	1,01	0,000
4	MK1	20	1,60	1,08	1,74	14,68	1,01	0,000
5	MK1	20	1,50	1,01	1,71	14,68	1,01	0,000
6	MK2	24	1,75	1,51	2,20	14,68	1,01	0,000
7	MK2	24	1,50	1,14	2,31	15,96	1,54	0,000
8	MK3	24	1,50	0,91	1,48	14,68	1,01	0,000
9	MK3	20	1,50	0,91	1,48	14,68	1,01	0,000
10	MK3	30	1,50	0,91	1,48	14,68	1,01	0,000
R1	MK1	20	2,21	1,35	1,88	16,96	1,01	0,040
R2	MK1	20	2,43	1,35	1,88	19,28	1,01	0,075
R3	MK1	20	2,11	1,35	1,88	15,91	1,01	0,022
R4	MK1	20	2,15	1,35	1,88	16,28	1,01	0,028

Tableau 3-2 : Compositions chimiques et températures de cure des différents échantillons étudiés.

3.3. Méthodes :

3.3.1. ¹H RMN :

La RMN du proton est une technique d'analyse non destructive et non invasive. Elle permet d'avoir une répartition explicite de l'eau libre dans l'échantillon, qui peut être appréhendée comme une sonde du matériau à l'échelle de la microstructure. Dans notre cas, elle nous permettra de caractériser l'évolution temporelle de la microstructure du géopolymère et sa concentration en eau à différentes échelles d'observation :

- A l'échelle microscopique, la mesure du temps de relaxation permet d'avoir une information globale, sensible à la dynamique de l'eau au voisinage des interfaces solide/liquide. Cette mesure permet aussi d'investiguer les tailles des pores caractéristiques et la répartition de l'eau dans l'échantillon.

- A l'échelle macroscopique, cette technique permet d'obtenir des grandeurs physiques moyennées sur la totalité de l'échantillon étudié : fraction volumique en eau, surface spécifique, etc.

3.3.1.1. Principe général de la Résonance Magnétique Nucléaire du proton :

Un proton (ou un noyau d'hydrogène) possède un moment magnétique intrinsèque ($\mu=42,6 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$). En l'absence d'un champ magnétique, les moments magnétiques nucléaires des protons présents dans un échantillon peuvent prendre n'importe quelle orientation dans l'espace, et l'aimantation globale générée par les protons est nulle. En présence d'un champ magnétique externe \vec{B}_0 , supposé homogène, intense et stationnaire, les moments magnétiques interagissent avec le champ : ils vont se mettre à tourner autour de la direction du champ appliqué, à la « manière d'une toupie » (Figure 3-1). Ainsi, chaque moment magnétique décrit un cône de révolution dont l'ouverture dépend de l'orientation initiale, au moment d'application du champ. Ce mouvement de précession s'appelle la précession de Larmor et sa vitesse angulaire est donnée par :

$$\omega_0 = \gamma_g B_0 = 2\pi\nu_0 \quad \text{Eq. 3-1}$$

ν_0 est la fréquence de résonance magnétique ; avec notre appareillage (0,5T), elle est égale à 21 MHz pour le proton.

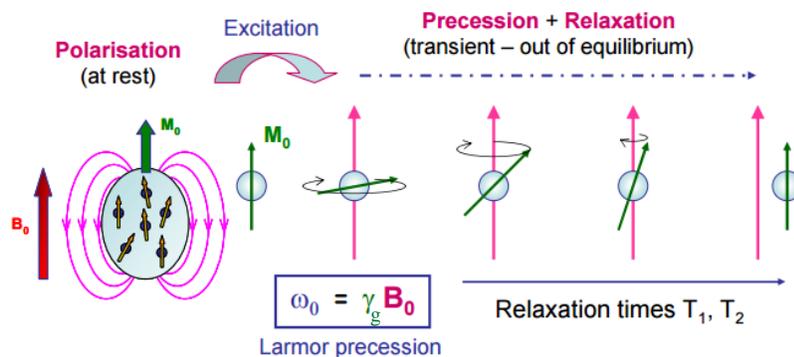


Figure 3-1: Moments magnétiques sous l'effet d'un champ magnétique externe \vec{B}_0 . (Image tirée du cours de Stéphane Rodts, master SMCD)

Ainsi quand un échantillon est placé dans un champ magnétique permanent \vec{B}_0 , nous assistons à l'apparition d'une polarisation nette longitudinale (aimantation macroscopique) non nulle $\vec{M} = \sum_N \vec{\mu} \neq 0$ alignée suivant la direction \vec{B}_0 . La composante transversale de \vec{M} est nulle

car les composantes transversales des spins sont dispersées dans différentes directions et la somme de leur contributions est nulle.

Suite à l'application d'une impulsion de radiofréquence (RF) \vec{B}_1 à une fréquence égale à la fréquence de Larmor du proton, la résultante globale \vec{M}_0 des aimantations élémentaires de la population de spins est mise hors état d'équilibre. Ainsi, le vecteur d'aimantation peut basculer dans le plan transverse si l'onde radiofréquence est appliquée pendant un temps adapté. Son retour à l'état d'équilibre se fait progressivement, et on appelle relaxation magnétique nucléaire le phénomène d'évolution d'un système de spins nucléaires vers son état d'équilibre thermodynamique. Ce mouvement complexe dit de précession libre ou de relaxation peut être décrit par deux processus distincts (Figure 3-2) :

- La relaxation longitudinale : qui correspond à la récupération de l'aimantation longitudinale M_z et est caractérisée par le temps de relaxation T1.
- La relaxation transversale : qui correspond à la décroissance de l'aimantation transversale M_{xy} et est caractérisée par le temps de relaxation T2. Le temps T1 est toujours supérieur ou égal à au temps T2.

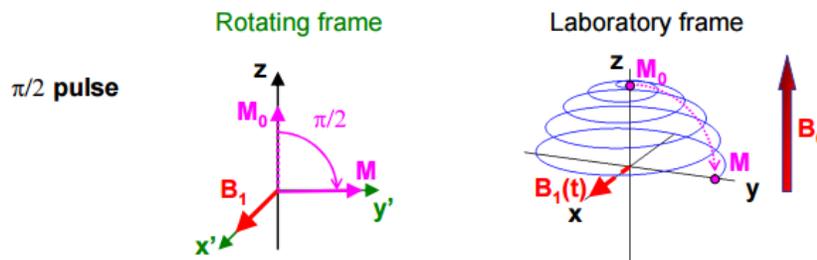


Figure 3-2: Relaxation ou précession libre. (Image tirée du cours de Stéphane Rodts, master SMCD)

Dans la suite, nous nous intéressons à l'évolution temporelle des temps de relaxation et à l'aimantation, qui est proportionnelle à la quantité de protons présents dans l'échantillon.

3.3.1.2. Séquence de mesures :

(d) Free Induction Decay :

Suite à une impulsion RF de 90° , il y a apparition de la composante transversale \vec{M}_{xy} du vecteur d'aimantation par rephasage des spins qui étaient initialement dispersés. L'arrêt de l'impulsion RF permet le déphasage rapide des spins qui se mettent dans différentes directions, à cause de la présence d'inhomogénéités de champs propres à l'aimantation externe \vec{B}_0 , et d'inhomogénéités du champ d'origine moléculaire.

La composante transversale \vec{M}_{xy} relaxe en décrivant une spirale sur ce plan. Cette rotation induit un champ magnétique capté par la bobine placée sur le plan xOy. Ce champ magnétique est appelé signal d'induction libre ou *free induction decay* (FID), il est transformé en signal électrique mesurable qui consiste en une sinusoïde amortie par une exponentielle de temps $T2^* < T2$.

Nous utilisons cette séquence pour mesurer l'amplitude A de ce signal au début de l'induction libre. Cette grandeur renseigne sur la quantité de protons présents dans l'échantillon.

(e) Mesure de T1 par la séquence d'Inversion-Récupération :

La séquence d'inversion récupération (IR) permet de mesurer le temps de relaxation de la composante longitudinale T1.

Pendant cette séquence, l'aimantation \vec{M}_0 est inversée par rapport au plan (xOy) par une impulsion de 180° (Figure 3-3). Dans ces conditions, l'aimantation reste entièrement selon la direction Oz et n'a aucune composante dans le plan (xOy). Cela la rend indétectable par la bobine réceptrice. Il faut ensuite attendre un temps t_i appelé temps d'inversion pour appliquer une impulsion de 90° , et donc faire apparaître la composante transversale indispensable à la détection du signal. Le retour à la position d'équilibre de la composante longitudinale du signal est appelé signal de précession libre ou Free Induction Decay (FID). La quantité de signal associée au FID permet de remonter à la valeur de la composante longitudinale \vec{M}_z à un temps d'inversion t_i donné.

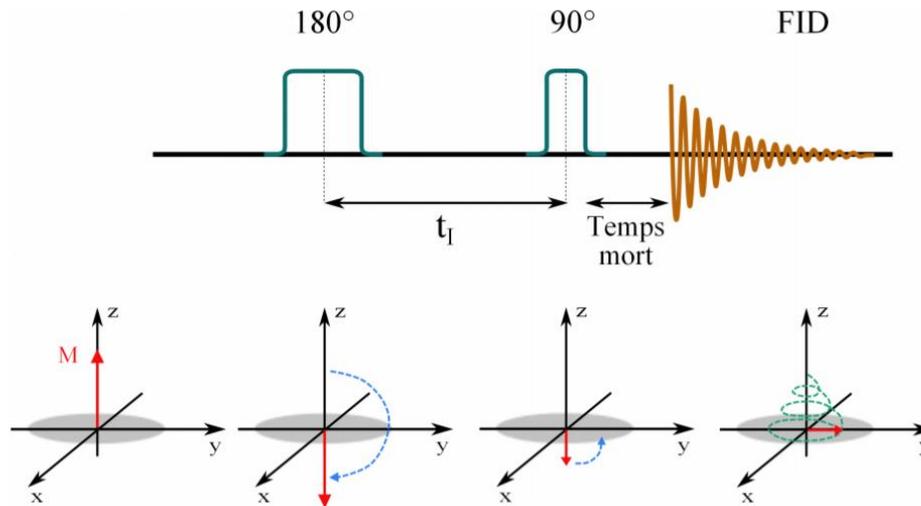


Figure 3-3: Représentation d'un cycle d'inversion récupération [87]

Un cycle d'inversion récupération ne donne qu'une valeur de la repousse du signal, celle qui correspond au t_i appliqué. Il faut donc répéter ce cycle (inverser puis récupérer le signal) autant de fois que le nombre de points nécessaires pour retracer la repousse de l'aimantation M . Cette repousse se fait de manière exponentielle selon la relation :

$$M_z(t) = M_0(1 - \alpha \cdot e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad \text{Eq. 3-2}$$

Où α est une constante théoriquement égale à 2.

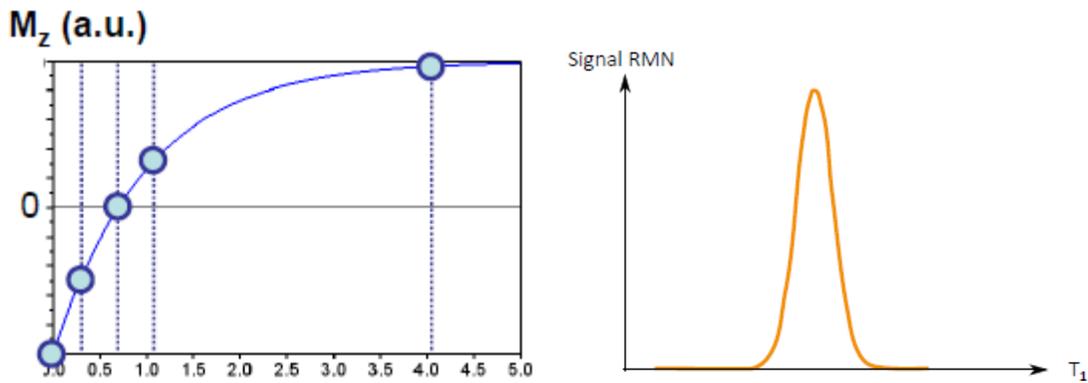


Figure 3-4: A gauche : Courbe d'une repousse mono-exponentielle de l'aimantation suivant Oz. Chaque point correspond à la valeur de la composante longitudinale du signal à un temps d'inversion t_i donné. A droite, exemple de distribution du temps de relaxation pour une repousse mono-exponentielle du signal obtenue après inversion de Laplace [87].

Les paramètres de mesure sont les suivants :

- l'intervalle de temps d'inversion $[t_{i,min} ; t_{i,max}]$: il est choisi en fonction du graphique de repousse présenté dans la Figure 3-4. Les temps d'inversion t_i appliqués doivent recouvrir une plage assez large pour trouver le temps de relaxation T1 du matériau. Les points sont répartis de manière logarithmique. En général, on choisit $t_{i,min} = \frac{T1_{min}}{10}$ et $t_{i,max} = 5.T1_{max}$.
- le nombre de t_i : pour tracer la courbe de repousse, il faut définir un nombre minimal de points. Il suffit de 6 à 7 points par décade de t_i quand il s'agit d'une courbe mono-exponentielle. Si plusieurs contributions s'ajoutent, la courbe de repousse devient plus complexe et on choisit de travailler avec 10 points par décade de t_i .
- le temps de répétition T_R : entre chaque cycle d'inversion récupération, l'aimantation doit avoir complètement repoussée avant de faire une nouvelle inversion. A $T_R = 5.T1_{max}$, on considère qu'elle a quasiment repoussée ($\approx 99\%$).
- Le nombre de scans : c'est le nombre de répétitions de la mesure, tel que le résultat de la mesure est la moyenne de tous les scans. Ainsi, l'augmentation de ce nombre permet d'augmenter le rapport signal sur bruit.

La courbe représentant la repousse de l'aimantation est ensuite traitée par Inversion de Laplace pour donner une courbe de distribution des temps de relaxation. Dans cette distribution (Figure 3-4), chaque pic est caractérisé par un T1. Dans notre cas, l'inversion de Laplace est calculée par un programme écrit sous Scilab par Stéphane Rodts et inspiré du programme CONTIN de Provencher[88]. Comme l'analyse CONTIN montrait un seul pic pour T1 et T2, les données ont été ajustées par une fonction mono-exponentielle en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

Par ailleurs, l'intensité du signal reçu par la bobine réceptrice est directement proportionnelle à la quantité de protons dans l'échantillon. Pour chaque taille de pore, il est donc possible de connaître la quantité d'eau présente à l'intérieur du pore en mesurant l'aire sous chaque pic de la distribution.

(f) Mesure de T2 par la séquence CPMG:

Nous nous intéressons maintenant à la mesure du temps de relaxation T2 de la composante transversale M_{xy} de l'aimantation, rendue possible par la séquence développée par Carr et Purcell, puis améliorée par Meiboom et Gill, nommée CPMG [89].

Une impulsion de 90° seule ne permettrait pas de mesurer le temps de relaxation T_2 car la relaxation est masquée par les inhomogénéités du champ qui déphasent les spins. En effet, comme expliqué plus tôt, l'induction libre FID est à la fois dû aux inhomogénéités liées à la relaxation des protons et aux inhomogénéités propres du champ \vec{B}_0 . On mesure alors un temps de relaxation modifié par ces inhomogénéités noté $T_2^* < T_2$.

Toutefois, il est possible de refocaliser les moments magnétiques à l'aide d'une seconde impulsion RF de 180° appliquée après un temps $T_E/2$ afin d'annuler le déphasage. Les spins se mettent alors en phase progressivement jusqu'à ce que \vec{M} atteigne sa valeur maximale à T_E ; on parle alors d'écho de spin et c'est à ce moment-là qu'on mesure le signal.

La séquence CPMG consiste à appliquer une bascule de 90° puis une série d'impulsions de 180° successives séparées de T_E afin de refocaliser le signal pendant le temps que l'aimantation transversale existe (Figure 3-5). On peut ainsi échantillonner la décroissance de la composante transversale de l'aimantation et donc mesurer T_2 . La composante transversale décroît de manière exponentielle selon la relation :

$$M_{xy}(t) = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad \text{Eq. 3-3}$$

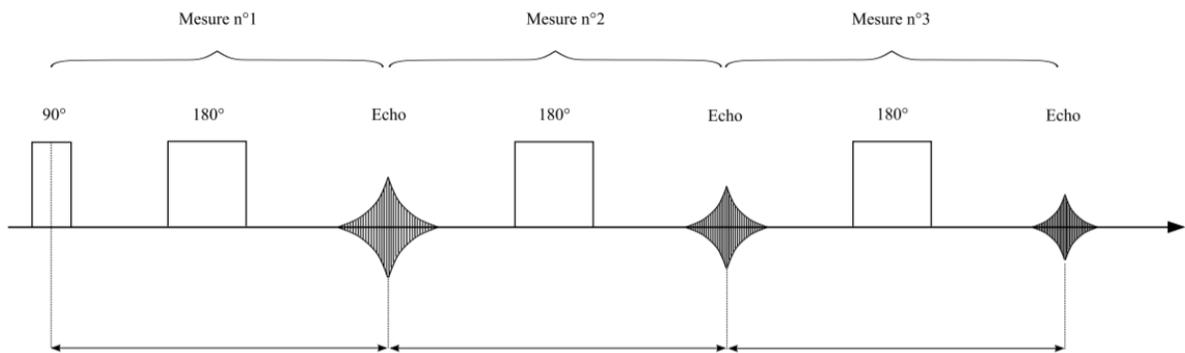


Figure 3-5: Séquence de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) (figure tirée de la thèse de [87]).

Les paramètres de mesure à fixer sont les suivants :

- L'intervalle de temps τ entre les impulsions 90° et 180 °C : choisi de façon à ne pas chauffer l'échantillon (la dissipation d'énergie liée à l'émission et à la réception des signaux RF se fait au niveau de l'antenne qui a tendance à chauffer.)
- Le nombre d'échos n .

- Le temps de répétition T_R qui est le temps entre deux séquences CPMG. On choisit $T_R = 5.T1_{max}$ pour lequel la quasi-totalité de l'aimantation a disparue ($\approx 99\%$).
- Le nombre de scans : c'est le nombre de répétitions de la mesure, tel que le résultat de la mesure est la moyenne de tous les scans. Ainsi, l'augmentation de ce nombre permet d'augmenter le signal sur bruit. Cependant il est limité par le temps total de la mesure.

Comme pour le T1, nous traitons la courbe de repousse de l'aimantation du temps de relaxation T2 par inversion de Laplace, en utilisant un programme écrit sous Scilab par Stéphane Rodts, et inspiré du programme CONTIN de Provencher [88], et en faisant un ajustement par une fonction mono-exponentielle.

3.3.1.3. Protocoles de mesure :

Les mesures RMN ont été effectuées sur l'appareil Bruker minispec MQ20, avec une sonde de 18 mm. La pâte ou la mousse de géopolymère est insérée dans un tube de 18 mm de diamètre que l'on pose dans l'appareil après l'avoir bouché. La hauteur d'échantillon étudiée par l'appareil est de 10 mm au maximum. La température des échantillons est réglée grâce à un système de régulation de température par circulation d'eau qui entoure l'aimant, relié à un cryostat.

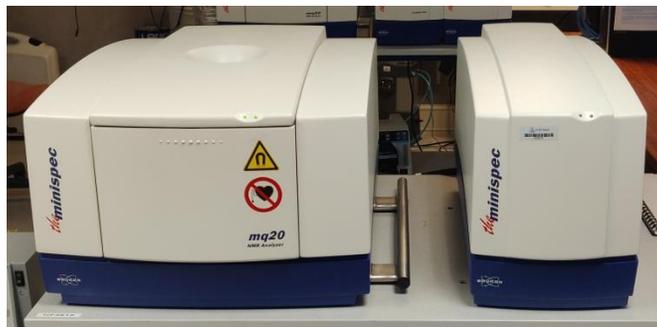


Figure 3-6 : Bruker minispec MQ20 du laboratoire Navier.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution temporelle de l'amplitude du signal, proportionnelle à la quantité de protons dans l'échantillon, et aux temps de relaxation T1 et T2. Les mesures consistent en une boucle des séquences FID, IR et CPMG qui dure 6 min, et qui correspond donc à la résolution temporelle de la mesure.

Les paramètres de mesures sont résumés dans les tableaux ci-dessous.

	$t_{i,min}$	$t_{i,max}$	Nombre de t_i	Temps de répétition	Nombre de scans
MK1	0,002 ms	300 ms	40	300 ms	8
MK2 et MK3	0,01 ms	300 ms	37	300 ms	8

Tableau 3-3 : Paramètres de mesure de la séquence IR.

	2τ	Temps de répétition	Nombre d'échos	Nombre de scans
MK1	0,07 ms	1500 ms	600	64
MK2 et MK3	0,1 ms	1500 ms	3000	64

Tableau 3-4 : Paramètres de mesure de la séquence CPMG.

3.3.2. Ultrasons :

La propagation d'ondes élastiques peut être utilisée afin de caractériser les propriétés macroscopiques d'un matériau et d'évaluer son hétérogénéité (fissure, hétérogénéités des densités ou des modules élastiques). Dans le cas d'un matériau élastique, les vitesses des ondes élastiques V_s dépendent du module élastique de cisaillement G et de la masse volumique du milieu ρ :

$$V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{Eq. 3-4}$$

La détermination de la vitesse de propagation des ondes permet donc une évaluation indirecte des modules élastiques. Par ailleurs, dans le cas d'un matériau viscoélastique, la détermination de l'atténuation des ondes donne une information sur la partie imaginaire des modules élastiques. Plus précisément, l'analyse du champ transmis à travers le matériau permet de caractériser les modules G' et G'' .

La méthode ultrasonore est non perturbative car l'amplitude des oscillations, et donc les interactions entre l'onde et le matériau, est très faible. Ceci distingue cette technique de la rhéométrie conventionnelle. Notons par ailleurs, que du fait de la grande fréquence des ondes

ultrasonores ($f \approx 250\text{kHz}$), la rhéologie ultrasonore détermine des valeurs de module souvent différentes de celles obtenues avec un rhéomètre ($f \approx 1\text{Hz}$). Enfin, cette technique permet aussi d'effectuer des mesures après le durcissement de la pâte, contrairement à la rhéométrie classique.

3.3.2.1. Dispositif expérimental :

La cellule de mesure ultrasonore se compose d'un cylindre plein en PVC (milieu 1), sur lequel est posé un cylindre creux qu'on remplit avec la pâte de géopolymère (milieu 2) juste après sa préparation. Nous fermons alors la cellule en y insérant un cylindre plein (piston, milieu 3) qui a le même diamètre que le diamètre interne du cylindre creux. Le diamètre interne de la cellule est de 40mm et la hauteur de géopolymère versée est $h \approx 13\text{mm}$. La surface du milieu 1 est striée perpendiculairement à la direction de l'onde de cisaillement, afin de créer une rugosité qui assure la condition de non glissement entre le géopolymère et le milieu 1. Le transducteur qui joue le rôle d'émetteur et de récepteur d'ondes est fixé au milieu 1 à l'aide d'un couplant qui assure la condition de non glissement. Une courte impulsion à large bande est générée par l'émetteur/récepteur (Olympus 5077PR) puis convertie en énergie mécanique par un transducteur de cisaillement (Olympus V151) de diamètre 30 mm, centré à 250 kHz. L'onde est transmise par le transducteur dans le milieu 1, une partie de l'onde se réfléchit à l'interface entre les milieux 1 et 2 et est reçue par le transducteur, alors que l'autre partie est transmise dans le milieu 2, et réfléchi à l'interface entre les milieux 2 et 3. Après remplissage de la cellule, le dispositif est inséré dans une enceinte climatique afin de contrôler la température à 20°C, pendant 72 heures. Le dispositif expérimental est schématisé par la Figure 3-7.

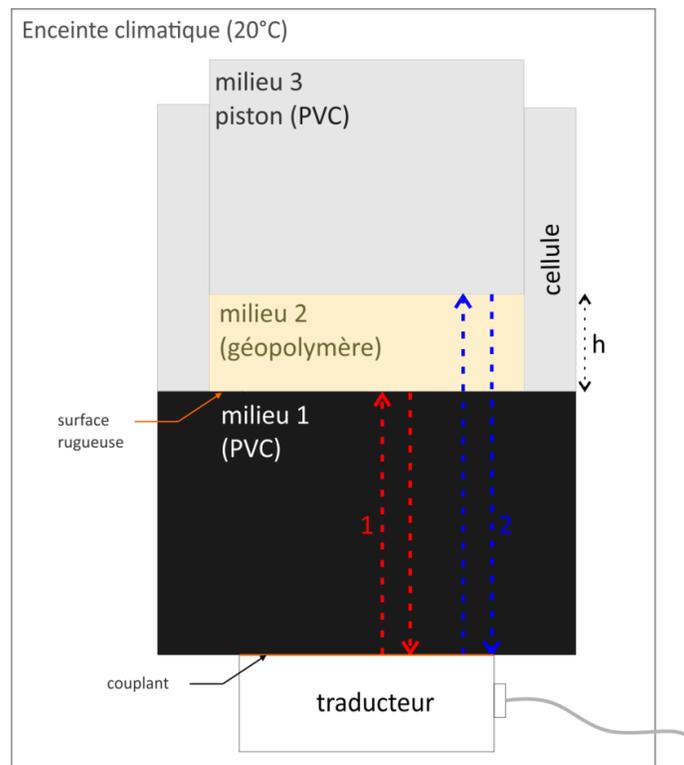


Figure 3-7 : schéma représentant le dispositif expérimental des mesures aux ultrasons du module élastique de la pâte de géopolymère.

3.3.2.2. Principe de la méthode :

Afin de suivre l'évolution temporelle du module élastique G au cours de la géopolymérisation, des mesures ultrasonores de la vitesse de l'onde de cisaillement V_s ont été utilisées dans le mode pulse-écho en combinant deux méthodes : (a) la mesure du coefficient de réflexion sur l'interface entre les milieux 1 et 2 et (b) la mesure du temps de vol.

(g) Mesure en réflexion :

Lorsqu'une onde élastique se propageant dans un milieu rencontre un autre milieu ayant des caractéristiques différentes (module élastique ou masse volumique), une onde réfléchie va se créer à l'interface des deux milieux. Le rapport des amplitudes des ondes incidente A_I et réfléchie A_R , appelé coefficient de réflexion r , dépend directement des caractéristiques des deux milieux. L'amplitude de l'onde incidente est supposée être égale à l'amplitude de l'onde réfléchie quand le contenant est vide, $A_{R,air}$ (i.e. on considère que le coefficient de réflexion à l'interface entre

l'air et le milieu 1 est égal à un). On mesure donc le coefficient de réflexion à l'interface entre les milieux 1 et 2 (voir la flèche rouge sur la Figure 3-7).

Selon la théorie des ondes élastiques, pour une incidence normale de l'onde de cisaillement sur l'interface entre deux milieux, le coefficient de réflexion dépend des impédances acoustiques Z des milieux 1 et 2 [90] :

$$r = \frac{A_R}{A_I} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad \text{Eq. 3-5}$$

L'indice (1) correspond au matériau de référence (bloc en PVC), et (2) au matériau élastique (dans notre cas, la pâte de géopolymère). D'autre part, l'impédance d'un matériau élastique classique associée à l'onde de cisaillement est reliée au module élastique du matériau et à sa densité par la relation :

$$Z_i = \sqrt{\rho_i \cdot G_i} \quad \text{Eq. 3-6}$$

De ce fait, dans notre cas, on trouve :

$$G' = G = \frac{Z_1^2 (1 + r)^2}{\rho_2 [1 - r]^2} \quad \text{Eq. 3-7}$$

Cette méthode nécessite que la condition de non-glissement à l'interface entre les milieux 1 et 2 soit toujours respectée. Cependant, suite à la migration de l'eau contenue dans la pâte vers l'interface 1-2, après l'amorce de la géopolymérisation, cette condition n'a pas pu être complètement respectée. En effet, après avoir commencé à décroître (signe d'un durcissement de la pâte), l'amplitude de l'onde réfléchie a augmenté alors même que la pâte poursuivait son durcissement (ce que nous avons vérifié avec un échantillon témoin qui pouvait être piqué en surface).

(h) Mesure en transmission :

Pour pallier au problème de sonder le matériau sur les temps longs, nous exploitons cette fois-ci l'onde transmise dans le matériau géopolymère (voir les flèches bleues sur la Figure 3-7), en suivant l'évolution du temps que met l'onde pour parcourir le milieu 2, i.e. le temps de vol. Le temps de vol Δt a l'expression suivante :

$$\Delta t = t_0 - t_{\text{écho}} \quad \text{Eq. 3-8}$$

où t_0 est le temps que prend l'onde pour se réfléchir entre le milieu 2 et le milieu 3 et revenir au traducteur, et $t_{\text{écho}}$ est le temps que prend l'onde pour se réfléchir entre le milieu 1 et le milieu 2 et revenir au traducteur. Au fur et à mesure que le milieu 2 durcit, sa viscosité diminue et donc la vitesse de cisaillement de l'onde augmente, i.e. le temps de vol diminue. La Figure 3-8 montre un exemple de ces temps.

La vitesse de l'onde élastique qui parcourt le milieu 2 est donc égale à :

$$V_s = \frac{2h}{\Delta t} \quad \text{Eq. 3-9}$$

De l'Eq. 3-4 on déduit le module élastique est : $G = \rho_2 V_s^2$.

Les deux méthodes ultrasonores (en réflexion et en transmission) sont complémentaires mais elles ne mesurent pas les mêmes grandeurs. Aucune des deux ne mesure directement le module élastique. La méthode en réflexion mesure l'évolution de l'impédance de la pâte et la méthode en transmission mesure la vitesse des ondes ultrasonores. Enfin, pour déduire le module élastique, il faut connaître précisément la densité de la pâte. Une mesure de l'évolution de la densité du géopolymère au cours de la prise aurait été très utile pour recoller au mieux les mesures du module élastique par les deux méthodes. Toutefois, comme il y a une libération d'eau au cours de la prise, ceci pose la question de la densité la plus pertinente pour ces méthodes (humide ou sèche). Dans nos mesures, nous avons considéré la densité de la pâte mesurée à la fin du mélange entre le métakaolin et la solution d'hydroxyde de sodium.

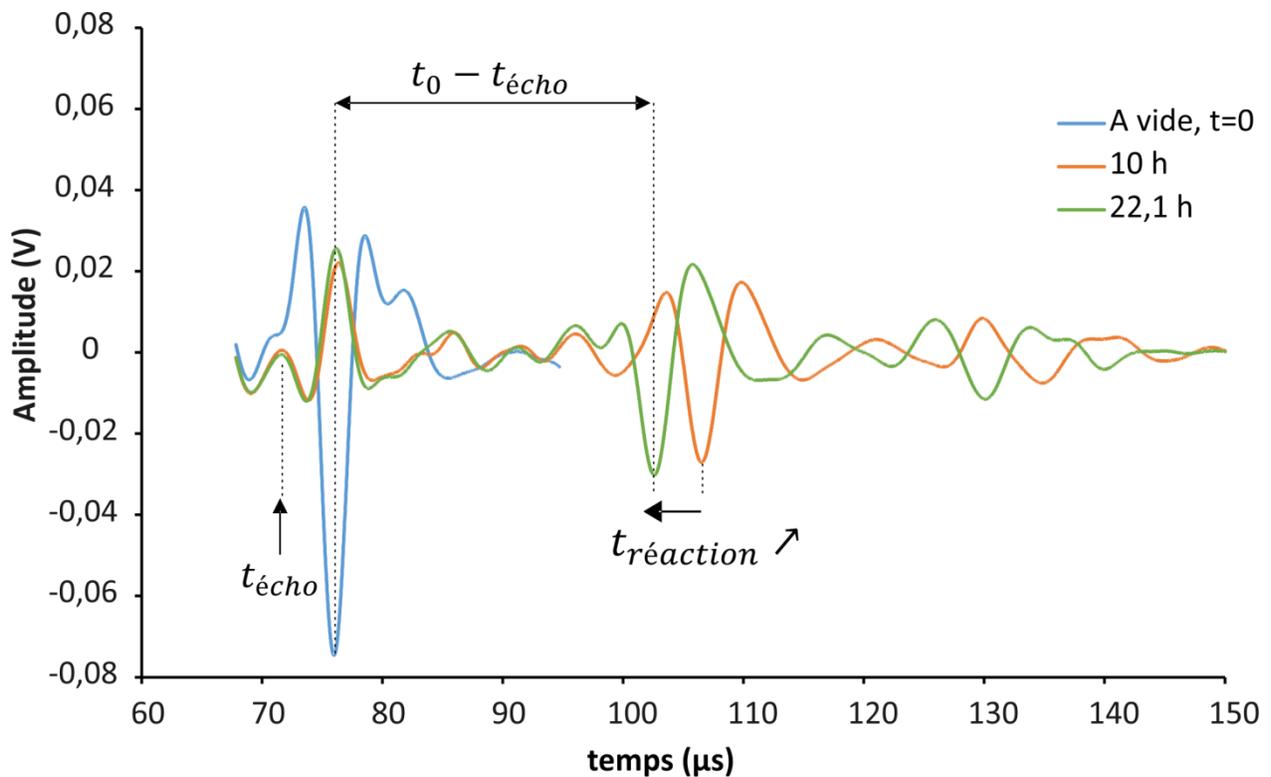


Figure 3-8 : schéma représentant le temps $t_{\text{écho}}$ que prend l'onde pour se réfléchir entre le milieu 1 et le milieu 2 (flèches rouges sur la Figure 3-7), et le temps t_0 que prend l'onde pour se réfléchir entre le milieu 2 et le milieu 3 (flèches bleues sur la Figure 3-7). Les courbes représentent l'évolution de l'amplitude réfléchie pendant une mesure ultrasonore.

3.3.3. Rhéométrie oscillatoire :

La rhéométrie oscillatoire permet de suivre l'évolution des modules élastique et visqueux (G' et G'') de la pâte de géopolymère au cours du temps. Le principe de la mesure est détaillé dans la section 2.3.4.2(a). Les mesures ont été effectuées dans la géométrie plan/plan (voir la section 2.3.4.1(a)), avec un entrefer de 0,5mm. Après avoir mis la pâte de métakaolin activée entre les deux plans du rhéomètre, nous couvrons les bords du matériau par une fine couche d'huile de silicone de viscosité 100Pa.s, afin d'éviter le séchage du matériau aux bords de la géométrie, ce qui engendrerait une évolution parasite du module.

Pour chaque matériau investigué, nous déterminons la déformation critique ε_c en appliquant une rampe de déformations de 10^{-5} à 1, à fréquence constante $f = 1\text{Hz}$. Pour le suivi de l'évolution des modules, l'amplitude maximale des oscillations en déformation est choisie telle que $\varepsilon_0 < \varepsilon_c$, afin de sonder le matériau dans son régime linéaire à $f = 1\text{Hz}$. Bien entendu, dès le début de la prise, il est nécessaire d'extraire l'échantillon de la cellule pour ne pas risquer d'endommager l'appareil.

3.4. Détermination de temps caractéristiques :

3.4.1. Suivi de la cinétique de prise par rhéométrie oscillatoire :

Le suivi de l'évolution temporelle du module élastique G' permet de suivre la cinétique de la prise de la pâte de géopolymère. La Figure 3-9 montre que l'évolution temporelle des modules élastiques et visqueux se fait en 3 étapes. On remarque une première augmentation rapide de G' (I1) qui passe d'une valeur de 10 Pa à 100 Pa dans une durée de 200s, puis une augmentation beaucoup plus lente qui dure quelques heures (phase d'induction I2), suivie d'une augmentation très marquée qui correspond au durcissement ou la prise du matériau (I3).

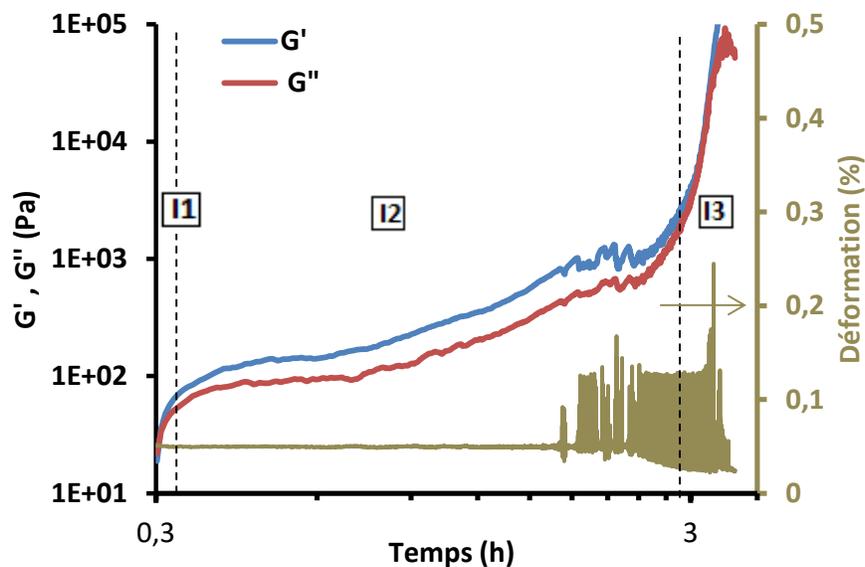


Figure 3-9 : suivi de la cinétique de prise de l'échantillon1 par rhéométrie oscillatoire. L'origine de l'axe du temps correspond au début du mélange entre le métakaolin et la solution basique. Les courbes montrent trois phases d'évolution : I1 à I3. La courbe de déformation appliquée au cours du temps révèle que la déformation critique du matériau qui marque la fin du régime linéaire a significativement diminué après 1,5h, ce qui a impliqué le non-respect de la consigne.

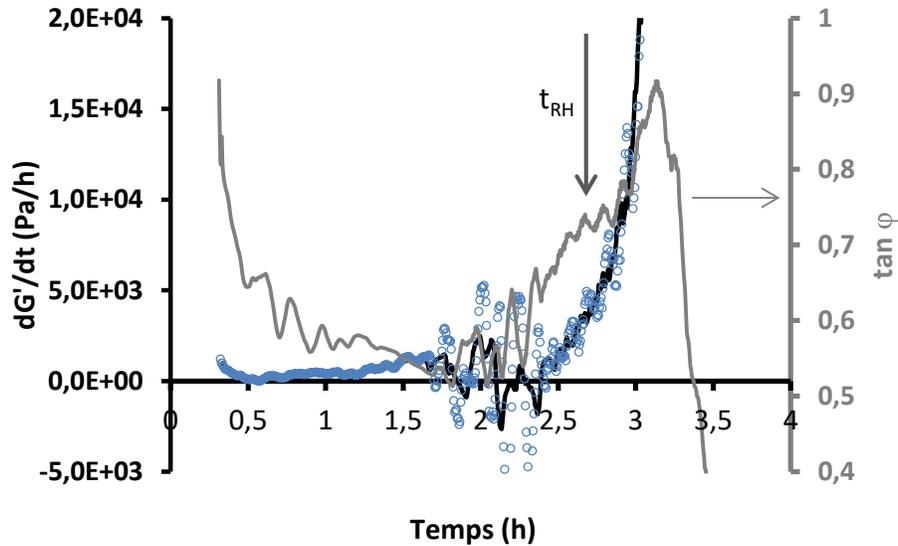


Figure 3-10 : la dérivée temporelle du module élastique (dG'/dt) et le facteur de dissipation $\tan\phi = G''/G'$ en fonction du temps. La courbe noire est obtenue en moyennant des données en cercles bleus. Le début du durcissement est défini par le temps de la forte augmentation de dG'/dt .

Ces trois périodes sont caractéristiques de la prise pour ce type de matériau. Aux premiers instants de la réaction de géopolymérisation, les particules de métakaolin s'entourent d'une couche d'aluminosilicates (gel) qui est à l'origine de l'élasticité observée. L'apparition de l'élasticité est liée à la diminution du ratio Si/Al dans l'espace entre les particules. Seules les solutions dans le ratio Si/Al est inférieur à 5 présentent ce comportement semblable aux gels [91]–[93]. Ceci explique la première augmentation rapide du module élastique (I1). L'évolution linéaire qui suit cette première augmentation (phase I2) est quant à elle expliquée par la diffusion de l'aluminium dans la solution, avec la production progressive de gel dans la pâte et la création de ponts entre les particules de métakaolin. Finalement, la phase I3 de G' correspond à une plus grande connectivité entre les particules de métakaolin qui occasionne le durcissement du matériau et la formation de la matrice géopolymère [84], [91].

Les courbes des modules élastique et visqueux deviennent très bruitées à l'intervalle de temps entre 1,5h et 2,5h, annonçant le début de la prise du géopolymère. Ce comportement a été observé dans les courbes de rhéologie de Favier et al. [91]. En traçant la déformation appliquée au cours du temps, on comprend que le rhéomètre a du mal à respecter la consigne dans cet intervalle. La déformation critique semble diminuer avec le durcissement du matériau, si bien que la séquence de mesure appliquée devient perturbatrice et cause la destruction des réseaux de géopolymère constitués. Cependant, à ce stade de la réaction, les structures détruites se régénèrent rapidement en dépit des déformations appliquées et finissent par l'emporter, causant l'augmentation marquée du module élastique.

Ces perturbations dues à la mesure ne retardent donc pas l'apparition de la phase I3, mais sont responsables du plateau qui sépare la phase 2 et 3 ce qui rend plus difficile la détermination du début du durcissement, comme le montre la courbe $\tan\varphi = G''/G'$ en fonction du temps dans la Figure 3-10. En effet le pic de $\tan\varphi$ est large et distordu. Nous traçons alors la dérivée du module élastique dG'/dt en fonction du temps : elle est de l'ordre $0-1 \text{ kPa}\cdot\text{h}^{-1}$ pour $t < 2,5 \text{ h}$, puis augmente d'un facteur 4 dans l'intervalle $2,5 < t < 2,7 \text{ h}$. Ainsi le temps $t_{Rh} = 2,6 \text{ h}$ peut être considéré comme le début de la prise. La même analyse est effectuée pour les échantillons 2 à 10. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure 3-18.

3.4.2. Suivi de la cinétique de prise par ultrasons :

Passons maintenant au suivi de la cinétique de prise par mesures en ultrasons. Contrairement à la rhéométrie, cette méthode permet suivre l'évolution du module élastique à des temps plus longs. Les résultats de la mesure sur l'échantillon 1 sont présentés sur la Figure 3-11. La première remarque qui peut être faite est que la gamme des valeurs de G mesurées en ultrasons est supérieure à 10^6 Pa , tandis qu'en rhéométrie, G' se situait entre 10 Pa et 10^5 Pa . Cette différence est due à la différence des fréquences des sollicitations ($f \approx 1 \text{ Hz}$ en rhéométrie et $f \approx 250 \text{ kHz}$ par ultrasons) comme rapportées par Rouyer et al. [86]. L'évolution du module élastique au cours du temps est caractérisée, ici aussi, par une augmentation aigue qui marque la transition entre les phases I2 et I3 discutées précédemment. Le temps caractéristique relevé par intersection des asymptotes est $t_{US1} = 2,75 \text{ h} \pm 0,25 \text{ h}$. Il est très proche du temps de début de prise déterminé par rhéométrie t_{Rh} .

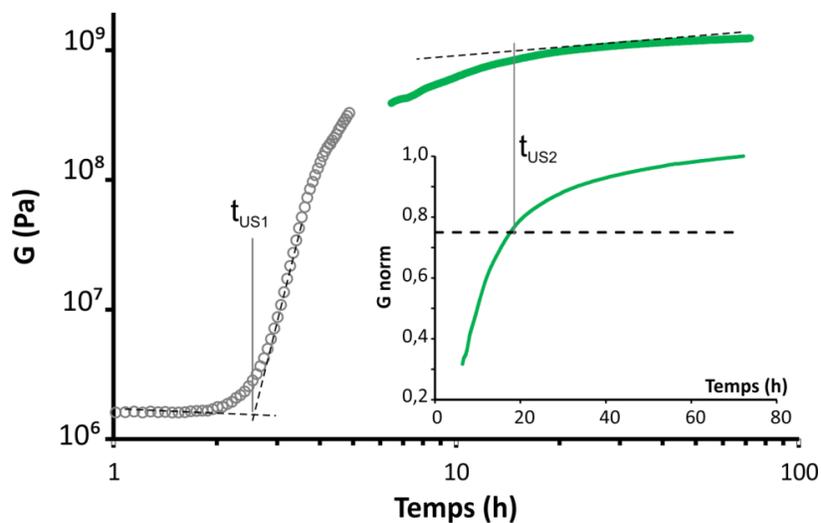


Figure 3-11 : suivi de l'évolution temporelle du module élastique G par méthode ultrasons de l'échantillon 1. L'origine de l'axe du temps correspond au début de mélange entre le métakaolin et la solution de silicate de sodium. Les cercles gris correspondent aux mesures faites par en réflexion, et les ronds verts correspondent aux mesures par transmission (voir la section 3.3.2.2). En encart, la courbe obtenue en moyennant les ronds verts dans une échelle linéaire.

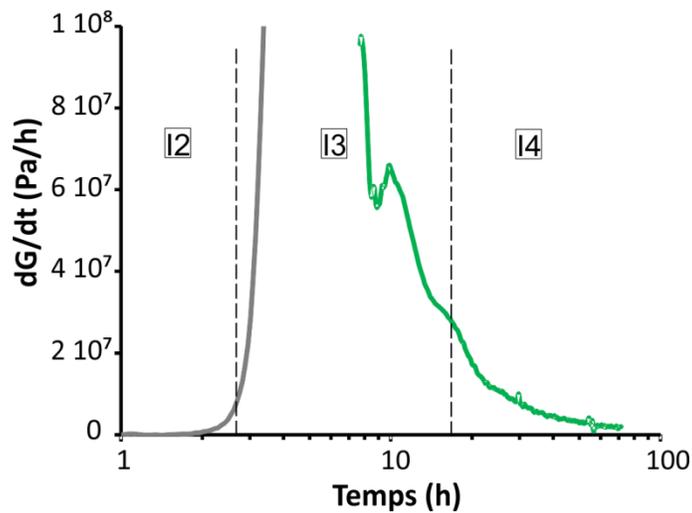


Figure 3-12 : Vitesse de durcissement (dG/dt) en moyennant les données de la Figure 3-11. La vitesse augmente fortement puis diminue de manière aigue marquant la fin de la géopolymérisation intense.

Aux temps longs, on peut relever un deuxième temps caractéristique $t_{Us2} \approx 18h$ correspondant à 75% de la valeur de G atteinte à 72H, afin de marquer le début de la diminution de la vitesse de durcissement (voir l'encart de la Figure 3-11). Le choix de 75% n'a pas réellement d'influence sur la discussion qui suivra. La durée de la géopolymérisation intense est délimitée par t_{Us1} , pour lequel la vitesse dG/dt augmente d'un facteur 10 jusqu'à 10^8 Pa.h^{-1} , et par t_{Us2} , pour lequel la vitesse dG/dt diminue fortement jusqu'à une valeur inférieure à 10^7 Pa.h^{-1} . Nous définissons alors une quatrième étape de géopolymérisation I4, correspondant au ralentissement observé pour le durcissement, et donc pour la géopolymérisation (Figure 3-12).

3.4.3. Suivi de la cinétique de prise par RMN du proton :

Les évolutions temporelles des temps de relaxation $T1$ et $T2$ de l'échantillon 1 sont présentées sur la Figure 3-13. Ces temps présentent une diminution dans les premières heures, durant lesquelles leurs valeurs sont divisées par 10, avant de se stabiliser. $T2$ diminue plus rapidement que $T1$. Nous rappelons que le temps de relaxation $T1$ est proportionnel au ratio entre le volume d'un matériau et sa surface. De ce fait, $T1$ reflète les tailles caractéristiques de la porosité de ce matériau [94]. Le temps de relaxation $T1$ a été utilisé récemment dans le suivi de l'évolution structurale lors de la géopolymérisation [79]. De façon similaire à l'analyse faite sur la pâte de ciment pour détecter son durcissement initial [95], nous nous intéressons dans un premier temps à la vitesse de relaxation $1/T1$, telle que présentée sur la Figure 3-14. L'évolution temporelle de $1/T1$ fait ressortir trois temps particuliers : $t_{RMN1} = 2,75 \text{ h}$ correspond à l'intersection des deux premières asymptotes, $t_{RMN2} = 14 \text{ h}$ correspond à l'intersection des dernières asymptotes, et $t_{RMN3} = 26-30 \text{ h}$ correspond au début du plateau de saturation du signal

aux temps longs. Enfin, la dérivée temporelle de $1/T1$ permet de définir clairement le temps $t_{RMN4} = 3,2$ h, le maximum de cette courbe.

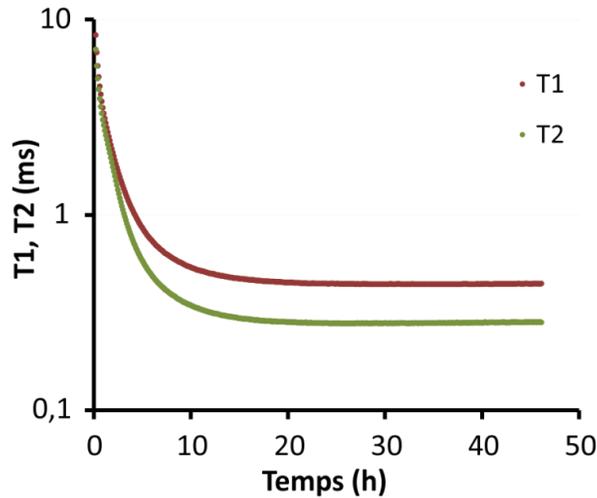


Figure 3-13 : évolution temporelle des temps de relaxation longitudinale (T1) et transversale (T2) mesurés sur l'échantillon 1. L'origine de l'axe du temps correspond au début du mélange entre le métakaolin et la solution de silicate de sodium.

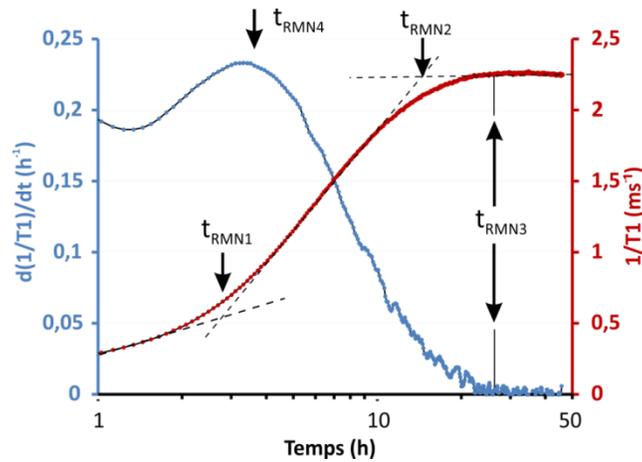


Figure 3-14 : évolution temporelle de la vitesse de relaxation ($1/T1$) et de sa dérivée ($d(1/T1)/dt$).

Les temps de relaxation T1 et T2 dépendent de leur environnement chimique, de leur environnement structural (taille des pores, surface spécifique), de la taille des molécules et de la température. Le ratio T1/T2 donne une information sur la mobilité et le confinement des atomes d'hydrogène. En général, les valeurs des temps de relaxation T1 et T2 sont proches quand les atomes d'hydrogène se trouvent dans un milieu de faible viscosité et où ils ont beaucoup de mobilité. Or, dans un milieu de plus grande viscosité, T1 devient supérieur à T2 [96]. La Figure 3-15 décrit cette évolution. Le ratio T1/T2 a été récemment mesuré pour le ciment Portland lors

de l'hydratation, et la valeur trouvée, i.e. $T_1/T_2 = 4$, a été expliquée par la diffusion en surface des molécules d'eau [97].

Nous nous intéressons donc à l'évolution temporelle du ratio T_1/T_2 et de sa dérivée par rapport au temps. Comme présenté sur la Figure 3-16, le rapport T_1/T_2 évolue d'une valeur à peu près égale à 1,15 pendant les deux premières heures de la réaction, à une valeur de 1,6 au bout d'une dizaine d'heures. Ensuite, le rapport T_1/T_2 diminue au bout de 20h. La dérivée de ce rapport $d(T_1/T_2)/dt$ définit un pic bien marqué à 2,5h du début de la réaction. Nous distinguons donc deux nouveaux temps : $t_{RM5} = 2,5$ h qui correspond au maximum bien défini de la courbe $d(T_1/T_2)/dt$, $t_{RM6} = 16-18$ h qui correspond au maximum de la courbe T_1/T_2 (ou le début du plateau de sa dérivée). La Figure 3-17 présente l'évolution temporelle du rapport T_1/T_2 pour les échantillons 1 à 5 qui ont des ratios Liq./Sol. allant de 2,0 à 1,5. On remarque que le temps t_{RM6} est de plus en plus court lorsque le ratio Liq./Sol. diminue.

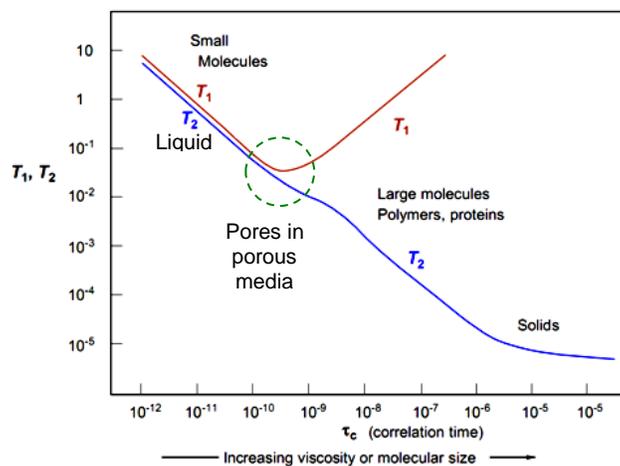


Figure 3-15 : comportement des temps de relaxation T_1 et T_2 en fonction de la nature de l'environnement dans lequel les protons se trouvent. (figure adaptée de Bloembergen et al.[96])

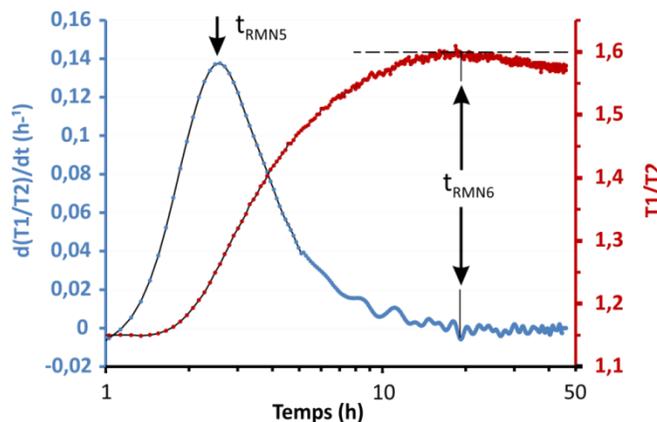


Figure 3-16 : évolution temporelle du ratio T1/T2 et de sa dérivée (d(T1/T2)/dt).

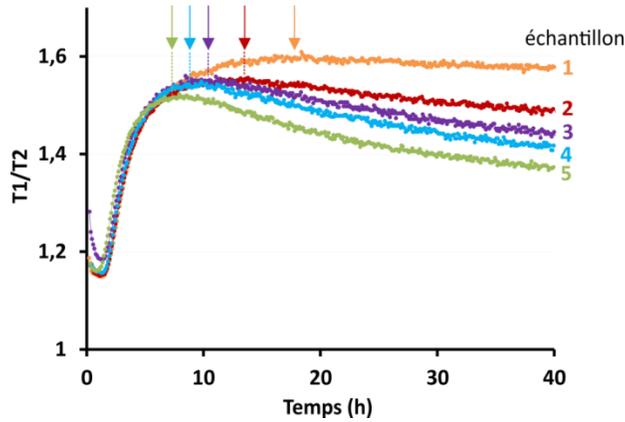


Figure 3-17 : le rapport T1/T2 en fonction du temps pour les échantillons 1 à 5 (de différents L/S, comme indiqué dans le Tableau 3-2). Les flèches indiquent les maxima et les temps t_{RMG} correspondant.

3.5. Discussion et comparaison des résultats :

Pour comparaison, les temps caractéristiques de la cinétique de géopolymérisation relevés par les différentes méthodes (H^1 RMN, rhéométrie et ultrasons) de l'échantillon 1 sont présentés sur le Tableau 3-5.

3.5.1. Aux temps courts :

Le début de la prise a été déterminé par les méthodes mécaniques (rhéométrie et ultrasons) à 2,6h. En RMN, l'évolution correspondante est exprimée par t_{RMN5} et t_{RMN1} . Nous choisissons de nous intéresser plutôt au temps t_{RMN5} qui peut être déterminé aisément par le pic de la courbe $d(T1/T2)/dt$. t_{RMN5} a été déterminé pour tous les échantillons étudiés, et comme le montre la Figure 3-18, il est en accord avec les temps de prise « mécanique » t_{RH} et t_{US1} , quels que soient les particules de métakaolin, les ratios molaires et la température. Les temps t_{US1} s'écartent un peu des temps t_{RMN5} et t_{RH} (Figure 3-18). Cet écart peut être expliqué par la très grande sensibilité des temps de durcissement à la température. En effet, une différence de température de $\sim 4^\circ C$ peut avancer ou retarder la prise de 1h30, comme le montrent les échantillons 8, 9 et 10 qui ont la même composition chimique : à $T^\circ = 20^\circ C$, le durcissement survient à $t = 5,5 h$, à $T^\circ = 24^\circ C$ le durcissement survient à $t = 4,0 h$, et à $T^\circ = 30^\circ C$ le durcissement survient à $t = 1,9 h$. Par ailleurs, les mesures en ultrasons ont été faites sur des volumes de pâte plus grands que dans les deux autres méthodes, et des effets de rétention de chaleur dans le volume sondé en ultrasons

pourraient expliquer que le t_{US1} mesuré soit légèrement inférieur aux deux autres temps caractéristiques.

Début du durcissement		Fin de la période de durcissement	
t_{RH}	2,64	t_{US2}	18
t_{US1}	2,55	t_{RMN2}	14
t_{RMN1}	2,5	t_{RMN3}	26-30
t_{RMN4}	3,2	t_{RMN6}	16-18
t_{RMN5}	2,58		

Tableau 3-5 : Temps caractéristiques déterminés par les différentes méthodes de suivi.

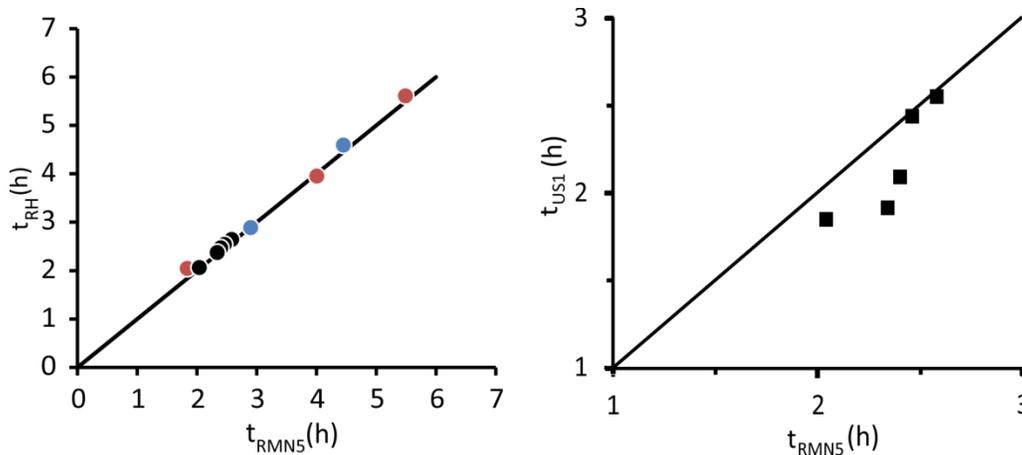


Figure 3-18 :A gauche, comparaison entre les temps t_{RMN5} et t_{RH} . Les symboles noirs correspondent aux échantillons 1 à 5, les symboles bleus aux échantillons 6 et 7, et les symboles rouges aux points 8 à 10. A droite, comparaison entre les temps t_{RMN5} et t_{US1} pour les échantillons 1 à 5.

La géopolymérisation se fait en plusieurs étapes : dans un premier temps, des « monomères » d'aluminate et de silicate sont libérés suite à la dissolution du métakaolin dans la solution basique. Ces espèces interagissent et forment des oligomères qui constituent un gel. Ce gel est initialement riche en aluminates mais devient encore plus riche en silice. La polycondensation débute ensuite en formant un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates. La présence de l'eau est importante dans la géopolymérisation, elle permet la mobilité des éléments dans le milieu réactionnel, mais elle est presque totalement régénérée durant la polycondensation et piégée dans la porosité. Perera et al.[98] observent que l'eau dans le géopolymère est présente

sous trois formes : (a) une eau libre présente dans les régions entre les grains ou sous forme d'un film fin externe, cette eau est perdue après une cure à 150°C, (b) une eau interstitielle qui est perdue après une cure de 300°C, et (c) des groupes hydroxyles. Pouhet et al. [99] ont étudié récemment l'influence de la quantité initiale d'eau sur le géopolymère, en fixant les quantités des autres composants chimiques. Ils ont montré, en investiguant l'eau durant la géopolymérisation, que plus que 90% de l'eau introduite initialement dans le milieu est une « eau libre » qui peut être « enlevée » de la porosité en chauffant le matériau à une température de 50°C, sans affecter la rigidité du matériau final, et que la quantité d'eau restante se loge dans les pores les plus petits ou bien comme terminaison hydroxyle liée à la structure (« eau liée »). La quantité d'eau restante est la même quelle que soit la quantité initiale présente dans le milieu. Ces résultats viennent confirmer des résultats antérieurs obtenus par White et al. [100].

Aux temps courts, les protons présents dans la pâte de géopolymère jouissent d'une certaine mobilité lors de la dissolution du métakaolin et les valeurs des deux temps de relaxation longitudinale et transversale sont proches ($T1/T2 \approx 1$). Au fur à mesure de l'avancement de la réaction et de la production des oligomères, la connectivité entre les particules augmente et par conséquent la mobilité des protons est réduite, et le ratio $T1/T2$ augmente progressivement, annonçant la polycondensation. L'eau est formée mais reste confinée dans la nanoporosité, donc peu mobile.

Aux temps longs, l'eau libérée suite à la polycondensation est exclue de la matrice et est collectée dans la porosité percolante pour devenir une « eau libre », qui peut être extraite de l'échantillon sous l'effet du retrait éventuel ou de l'évaporation. En effet, la distribution des temps de relaxation $T2$ montre l'apparition d'un pic correspondant à une population de protons de $T2^{b,72h} \approx 20$ ms aux temps longs, différent du pic correspondant aux protons liés au géopolymère, et ceci pour tous les échantillons étudiés. La Figure 3-19 en montre un exemple. On pourrait penser que la libération de cette eau causerait la diminution tardive du ratio $T1/T2$ (Figure 3-17). Ceci a été vérifié à travers l'analyse CONTIN qui permet de supprimer l'effet de l'eau libre sur les valeurs mesurées des temps de relaxation, ce qui a donné les mêmes résultats qu'avec le fit mono-exponentiel. Ceci prouve que l'effet de l'apparition de l'eau est négligeable, et la diminution du rapport $T1/T2$ à t_{RMN6} est due à une évolution structurelle du matériau.

3.5.2. L'eau libérée :

A la fin des mesures en RMN, une partie de l'eau libérée était visible sous forme de gouttelettes condensées sur la surface du tube en verre, à quelques millimètres au-dessus de l'échantillon ; et pour les mesures en ultrasons, cette eau libérée est celle qui se met à l'interface entre le bloc en PVC (milieu 1) et l'échantillon (milieu 2), empêchant l'exploitation du signal réfléchi aux temps longs.

Pour investiguer de plus près cette eau libérée, nous avons fabriqué suffisamment de pâte de géopolymère pour pouvoir en récolter une quantité suffisante pour une mesure RMN après 72h. Le temps de relaxation transversale du liquide récolté est égal à : $T2^{b,\infty} \approx 80$ ms. Par ailleurs, le temps de relaxation mesurée pour la solution de silicate de sodium utilisée vaut $T2^{b,0} \approx 53$ ms. Sachant que le T2 de l'eau (à température ambiante) est de 2s, on conclut que le liquide relargué contient, en plus de l'eau, des résidus de silicate de sodium non réagi. Par ailleurs, on remarque que $T2^{b,72h} < T2^{b,\infty}$, ce qui révèle que les protons responsables du second pic sont contenus dans des pores et relaxent donc plus rapidement que l'eau extraite de l'échantillon.

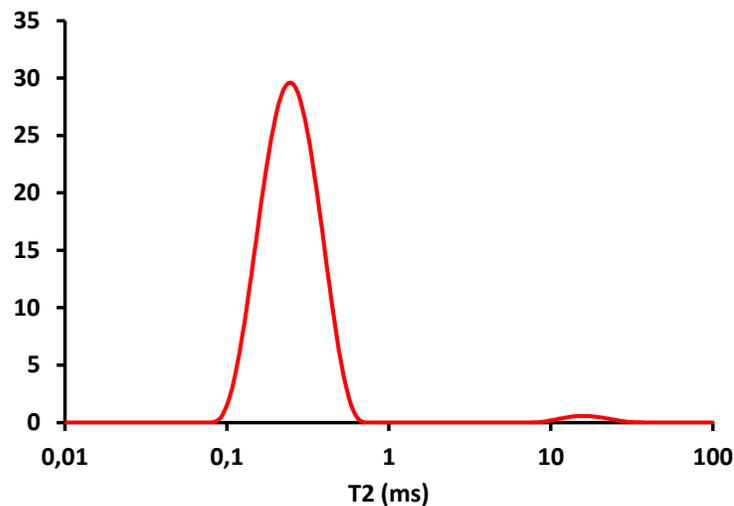


Figure 3-19 : Distribution du temps de relaxation T2 à t = 72h pour l'échantillon 5 (L/S=1,5).

3.5.3. Aux temps longs :

Pour les temps longs, la réduction de la vitesse de durcissement mesurée par ultrasons (temps t_{US2}) est corrélée au temps t_{RM6} qui correspond au maximum de la courbe T1/T2. La Figure 3-20 compare les temps longs t_{RMN6} et t_{US2} obtenus par les deux méthodes pour les échantillons 1 à 5. Comme expliqué plus tôt, le temps t_{RMN6} annonce une restructuration du matériau et le temps t_{US2} le ralentissement de la réaction de géopolymérisation. Ces deux temps définissent donc une plage de temps pour lesquels la cinétique de la géopolymérisation ralentit et le matériau s'approche de son module élastique final. On peut donc dire que la période de géopolymérisation intense a lieu entre les temps t_{RMN5} et le temps t_{RMN6} .

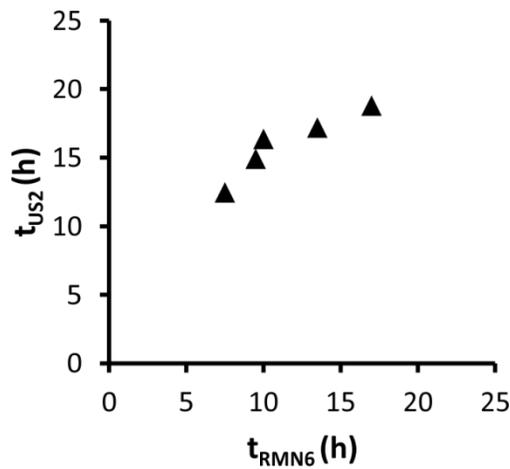


Figure 3-20 : comparaison des temps caractéristiques t_{RMNG} et t_{US2} .

3.5.4. Influence de la composition chimique sur la cinétique de géopolymérisation :

La diminution du ratio T1/T2 observée aux temps longs (Figure 3-17) est de plus en plus prononcée lorsque les ratios Liq./Sol. ou Si/Al sont petits, et la position du maximum de la courbe T1/T2 (qui correspond à t_{RMNG}) se décale vers les petits temps également. La Figure 3-21 montre la dépendance du temps de prise t_{RMNS} et celle de la durée de géopolymérisation donnée par $t_{RMNG}-t_{RMNS}$ au ratio Si/Al.

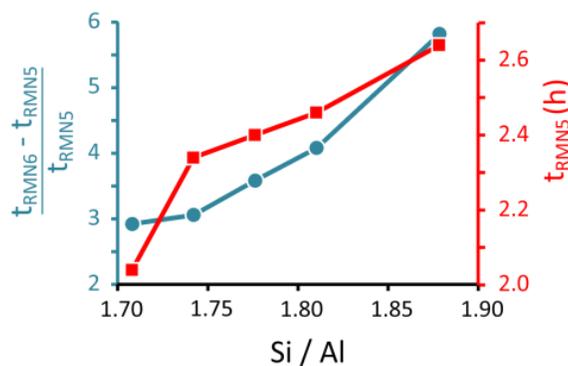


Figure 3-21 : dépendance des temps caractéristiques de la géopolymérisation au ratio Si/Al.

Provis et al. [101] ont montré, en utilisant diffractométrie de rayons X à dispersion d'énergie pour le suivi de la cinétique de la réaction d'un métakaolin dans une solution de silicate

de potassium, que : (1) la durée nécessaire à la formation du géopolymère pendant la réaction augmente quand le ratio Si/Al augmente, quand tous les autres paramètres de la réaction ont été maintenus constants, (2) le durcissement de la pâte arrive plus tôt que l'achèvement de la réaction dans les systèmes à haute teneur en silicate. Nos résultats montrent aussi que la durée de géopolymérisation intense est d'autant plus grande que le ratio est grand et que la prise arrive plus tard quand on augmente ce ratio. Il serait intéressant d'investiguer plus profondément cette piste.

3.6. Cinétique de la prise des mousses de géopolymère :

Les résultats de la prise des mousses de géopolymère sont maintenant discutés. La Figure 3-22 montre l'amplitude de signal d'un échantillon de mousse, i.e. $A(\phi_g)$, divisée par l'amplitude $A(0)$ mesurée pour la pâte de référence correspondante. Nous rappelons que ces pâtes ont les mêmes compositions chimiques que les pâtes « moussées », y compris la présence du tensioactif (voir les échantillons R1 à R4 du Tableau 3-2). Pour chacun des quatre échantillons étudiés, le ratio $A(\phi_g)/A(0)$ est bien représenté par sa valeur moyenne (voir la Figure 3-22a). Ce ratio est tracé en fonction de $(1 - \phi_g)$ dans l'encart de la Figure 3-22a, ce qui montre un bon accord. Ainsi, la fraction volumique d'air des mousses de géopolymère peut être facilement déduite des amplitudes de signal.

Par ailleurs, la Figure 3-22b montre la cinétique de la géopolymérisation à travers le suivi temporel du ratio T1/T2 et sa dérivée. Les courbes correspondant aux pâtes de référence (non moussées) sont aussi tracées pour comparaison. Les temps caractéristiques t_{RMN5} et t_{RMN6} de l'échantillon de mousse sont égaux à ceux des pâtes de référence, ce qui démontre que la prise des mousses de géopolymère peut aussi être étudiée par la relaxométrie. Notons que les autres méthodes utilisées pour le suivi de la géopolymérisation des pâtes ne peuvent pas être facilement utilisées pour les pâtes moussées. Par exemple, le module élastique de l'assemblage des bulles dépend fortement de la taille des bulles et de la fraction d'air [13], ce qui ne permet pas d'extraire la contribution due à l'évolution de la pâte. Par ailleurs, la compréhension de la propagation des ultrasons dans les mousses et les suspensions de bulles est encore une problématique ouverte [102], [103]. De ce fait, la relaxométrie semble être une alternative intéressante à ces méthodes pour étudier la prise des géopolymères moussés.

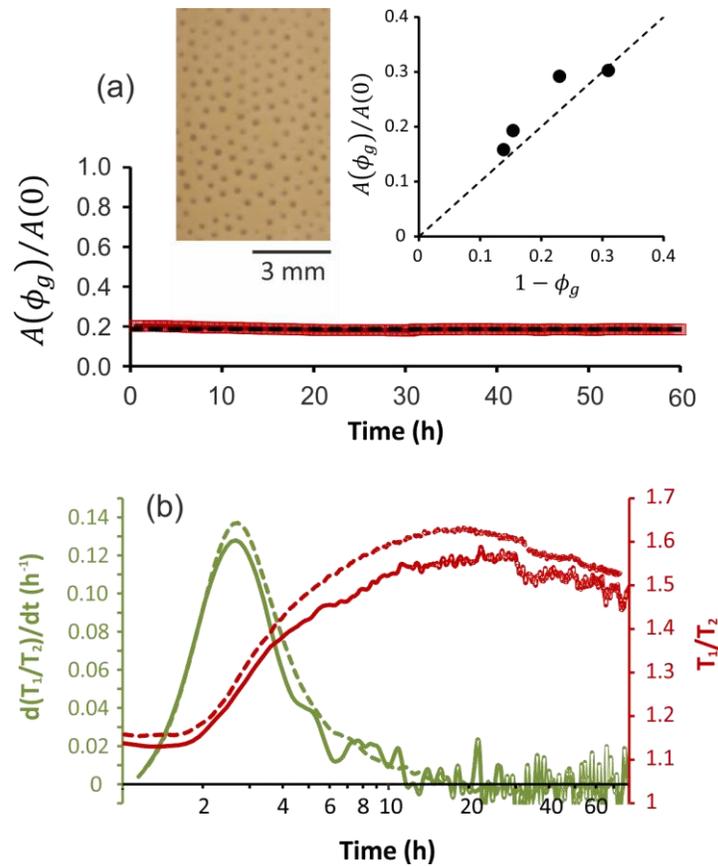


Figure 3-22 : (a) amplitude du signal RMN $A(\phi_g)$ des pâtes de géopolymère moussées (où ϕ_g désigne la fraction volumique de gaz dans l'échantillon) divisée par l'amplitude $A(0)$ de la pâte de référence (non moussée), en fonction du temps. La ligne discontinue représente la valeur moyenne de ce rapport. Encart à gauche : image d'une mousse de géopolymère (taille de bulles à 600 μm et $\phi_g \cong 0,85$) vue de la paroi du contenant. Encart droite : la valeur moyenne $A(\phi_g)/A(0)$ en fonction de $(1 - \phi_g)$ pour quatre échantillons de mousses. (b) Evolution temporelle de T_1/T_2 et de sa dérivée $d(T_1/T_2)/dt$ mesurés pour la mousse de géopolymère (trait continu) et la pâte de référence correspondante (trait discontinu) qui a la même composition chimique que la mousse (Tableau 3-2).

3.7. Conclusion :

En conclusion, la cinétique de la géopolymérisation du métakaolin par voie basique de silicate de sodium a été étudiée avec la résonance magnétique nucléaire du proton. La mesure des temps de relaxation longitudinale (T_1) et transversale (T_2) permet de définir la période de géopolymérisation intense de manière relativement précise. En particulier, la dérivée du rapport T_1/T_2 présente une valeur maximale bien définie aux temps courts, qui représente le début du durcissement du géopolymère. Aux temps longs, cette dérivée devient négative annonçant le ralentissement de la cinétique. Ce comportement a été observé pour différents métakaolins et avec des formulations ou températures différentes.

Cette méthode a été utilisée pour le suivi de la prise de pâtes de géopolymère moussées. Il a été montré que la cinétique n'est pas affectée par la présence de bulles, et que le ratio des amplitudes du signal RMN (géopolymère moussé/ géopolymère non moussé) rend compte de la fraction volumique de gaz dans l'échantillon. Ceci prouve que la stabilité des mousses de géopolymère jusqu'à leur durcissement constatée dans le chapitre 2 n'est due qu'à un effet stérique de confinement des particules de métakaolin dans le réseau de la mousse.

Ces résultats suggèrent que la RMN du proton peut être utilisée comme méthode de suivi de la prise des géopolymères, sous formes moussées ou non.

Chapitre 4

4. Perméabilité des mousses monodisperses à porosité ouverte:

4.1. Introduction :

La perméabilité est une propriété qui décrit la résistance à l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux à travers sa porosité ouverte et connectée. En effet, quand les pores du matériau sont interconnectés, des fluides comme l'air ou l'eau peuvent s'écouler à l'intérieur. Plus la résistance à l'écoulement est faible, moins il faut d'énergie pour pousser le fluide à une vitesse donnée dans le matériau poreux. La perméabilité est donc un paramètre important pour de nombreuses applications comme la catalyse, la filtration, les phénomènes de transports hydriques dans le ciment, etc...

Dans le cas d'un fluide newtonien incompressible s'écoulant dans un milieu poreux, l'écoulement unidirectionnel est décrit par Dupuit-Forchheimer à partir de la loi de Darcy :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\eta Q}{k_D S} + \rho C \left(\frac{Q}{S}\right)^2 \quad \text{Eq. 4-1}$$

Où ΔP est la différence de pression macroscopique entre les deux extrémités de l'échantillon, L est sa hauteur, Q est le débit de fluide traversant la surface S du milieu (mesurée perpendiculairement à la direction de l'écoulement), η est la viscosité dynamique du fluide et ρ sa masse volumique. La perméabilité k_D et le coefficient C (généralement appelé coefficient de forme) sont caractéristiques du milieu poreux. Le terme linéaire est lié aux pertes visqueuses, et le terme de second ordre est lié aux pertes d'inertie à l'échelle du pore [104]. Pour les faibles débits d'écoulement, ou plus précisément pour les faibles valeurs du nombre de Reynolds, l'effet de viscosité domine l'effet d'inertie, et inversement. Dans le régime à bas nombres de Reynolds la loi de Darcy est généralement observée : $\Delta P/L = \eta Q/k_D S$.

La perméabilité des milieux poreux à porosité ouverte a été étudiée sur différents matériaux : les mousses céramiques, minérales et polymères [105]–[108]. Plusieurs études se sont intéressées à estimer la perméabilité. Parmi les plus représentatifs des différentes approches, on peut citer : le modèle de Carman et Kozeny [109], [110], que l'on peut considérer comme une extension des modèle tubes, et qui repose sur le paramètre de surface spécifique A_s créée par la

porosité. Du Plessis et al. [108], [111] considèrent une cellule périodique de forme cubique contenant trois barres perpendiculaires de section rectangulaire. Le modèle semble bien adapté pour décrire des données expérimentales obtenues sur des mousses d'aluminium à forte porosité (entre 92% et 96%), avec un paramètre d'ajustement de la taille de la cellule à la taille des pores. Bhattacharya et al. [112] ont étendu le modèle de Du Plessis en y incorporant les effets de la tortuosité, permettant ainsi de décrire plus précisément leurs propres données expérimentales. Despois et al. [113] ont proposé une expression analytique basée sur la forte dissipation visqueuse qui survient lorsque le fluide passe dans les passages étroits du réseau poreux. Ce modèle s'applique a priori davantage pour les mousses à relativement faible fraction volumique en air (les passages entre pores sont petits par rapport à la taille des pores).

Dans ce chapitre nous comparons nos mesures de perméabilité réalisées sur des mousses géopolymère monodisperses, et nous proposons une description simple de ces résultats.

4.2. Matériaux et méthodes :

4.2.1. Echantillons de mousse géopolymère :

La perméabilité à l'air a été mesurée sur les échantillons de mousses de géopolymère. Le chapitre 2 détaille la méthode de fabrication de ces mousses et la caractérisation de leur morphologie. Les mousses étudiées sont monodisperses et la taille de pores est comprise entre $D_p \approx 200 \mu\text{m}$ et $D_p \approx 1000 \mu\text{m}$. La fraction solide ϕ_s est uniforme pour chaque échantillon et varie dans une gamme allant de 8% à 37%, i.e. la fraction d'air ϕ_g varie de 92% à 63%.

4.2.2. Tailles des ouvertures dans les mousses de géopolymère :

Commençons d'abord par analyser les résultats des tailles moyennes des ouvertures. Celles-ci sont présentées sur la Figure 4-1, où le diamètre des ouvertures adimensionné par la taille des pores d_o/D_p est tracé en fonction de ϕ_s . La taille des ouvertures diminue de $d_o/D_p \approx 0,4$ pour $\phi_s \approx 0,05$ à $d_o/D_p < 0,2$ pour $\phi_s > 0,3$. Nous avons aussi tracé une taille d'ouvertures mesurée à $\phi_s \approx 0,02$ par Trinh et al. [114] sur des mousses de polymère, également monodisperses et à porosité ouverte. Les courbes théoriques de l'évolution de la taille d'ouvertures en fonction de la fraction solide pour des structures cristallines (CFC : cubique à faces centrées, CC : cubique centré et CS : cubique simple), obtenues par Vincent Langlois avec le logiciel Surface Evolver, sont comparées aux résultats expérimentaux. Elles ne décrivent les données que dans des intervalles restreints de ϕ_s : $\phi_s \lesssim 0,1$ pour le cubique à faces centrées (CFC) et $0,1 \lesssim \phi_s \lesssim 0,2$ pour le cubique centré (CC). Par ailleurs, à l'approche de la fraction solide critique ($\phi_s^* = 0,26$ pour le CFC et $\phi_s^* = 0,32$ pour le CC), les tailles d'ouvertures calculées

s'éloignent très nettement de nos données. Cette tendance est expliquée par l'évolution particulière des tailles d'ouvertures à l'approche de cette fraction solide ϕ_s^* . Pour des mousses liquides, l'évolution de la taille des films liquides à l'approche de ϕ_s^* (en gardant l'indice s pour parler ici du liquide) peut être décrite par l'Eq. 4-2 :

$$\frac{d_o}{D_p} \cong a(\phi_s^* - \phi_s)^b \quad \text{Eq. 4-2}$$

Cette équation peut a priori être appliquée à la taille des ouvertures des mousses solides, qui étaient initialement des films liquides dans la mousse de géopolymère à l'état frais. La Figure 4-1 montre les valeurs obtenues par l'Eq. 4-2 en choisissant $a = 2/3$ et $b = 0,5$, représentées par les courbes en pointillés, en considérant les fractions solides critiques des trois structures numériques étudiées et en choisissant $\phi_s^* = 0,38$ pour décrire nos données expérimentales.

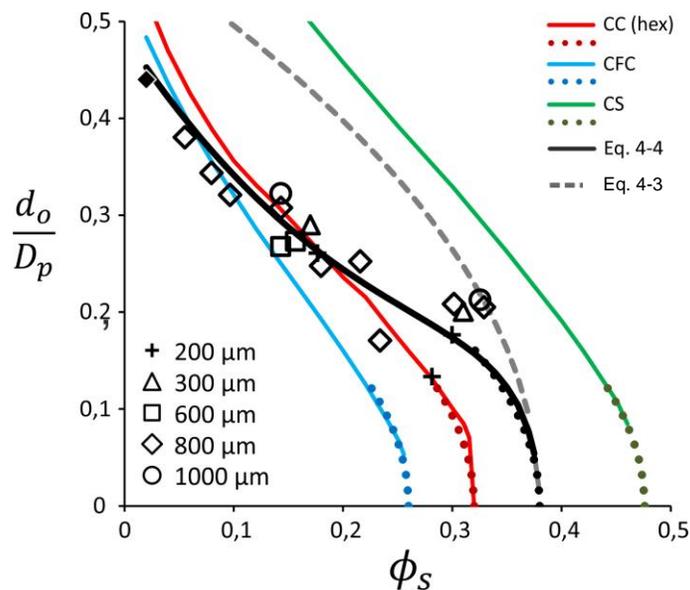


Figure 4-1 : Diamètre des ouvertures d_o divisé par le diamètre des pores D_p en fonction de la fraction solide ϕ_s . Les symboles creux correspondent aux mesures faites par microscopie sur les mousses de géopolymère solides (voir section 2.6.2). Les symboles pleins correspondent aux données expérimentales de Trinh et al. [114] pour une mousse de polymère monodisperse. Les courbes continues correspondent à des courbes théoriques pour différentes structures cristallisées. Ligne verte : structure cubique simple (CS). Ligne bleue : structure cubique faces centrées (CFC). Ligne rouge continue : structure cubique centrée. Les courbes pointillées correspondent à l'Eq. 4-2, avec ϕ_s^* égale à 0,32 pour le CC (rouge), 0,26 pour le CFC (bleu), 0,476 pour le CS (vert), et 0,38 pour les points noirs. La courbe en tirets correspond à l'Eq. 4-3 [113]. La courbe noire correspond à l'Eq. 4-4.

Despois & Mortensen [113] ont décrit l'évolution de la taille des ouvertures de mousses métalliques fabriquées par la méthode de réplique. Cette méthode consiste à fritter des particules solides initialement sphériques (NaCl par exemple) puis à injecter de l'aluminium, qui, après dissolution des particules, forme le squelette solide de la mousse métallique. La taille des ouvertures adimensionnée est exprimée par l'équation suivante [113] :

$$\frac{d_o}{D_p} \cong \left(\frac{\phi_s^* - \phi_s}{3\phi_s^*} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 4-3}$$

L'Eq. 4-3 est tracée sur la Figure 4-1 en comparaison avec les données expérimentales en prenant $\phi_s^* = 0,38$. On remarque qu'elle surestime la taille d'ouvertures, mais qu'elle est en accord avec la loi de puissance de l'Eq. 4-2 pour $\phi_s \approx \phi_s^*$. Ceci semble indiquer que la morphologie obtenue par la méthode de réplcation est différente de celle des mousses (capillaires) solides, objets de notre étude.

Enfin, pour des raisons pratiques, nous proposons l'expression suivante pour décrire les tailles d'ouvertures mesurées, sur toute la gamme de fraction solide (voir la Figure 4-1, en trait continu noir) :

$$\frac{d_o}{D_p} \approx [(\phi_s^* - \phi_s)(1 - \phi_s^* + \phi_s)]^{1/2} + 3,75 \phi_s(\phi_s - \phi_s^*) \quad \text{Eq. 4-4}$$

4.2.3. Mesure de perméabilité :

La perméabilité à l'air a été mesurée à l'aide d'un dispositif expérimental réalisé au laboratoire et illustré sur la Figure 4-2. De l'azote sec est poussé dans l'échantillon de mousse avec un débit contrôlé à l'aide d'un régulateur. Les échantillons de mousse, de surface circulaire $S = 5,3 \text{ cm}^2$ et de hauteur L , sont entourés de ruban de PTFE puis insérés dans un tube cylindrique. La différence de pression ΔP entre l'entrée et la sortie d'azote est mesurée à l'aide d'un manomètre. Plusieurs mesures sont effectuées en fonction du débit Q et la perméabilité est déduite de la loi de Darcy :

$$k_D = \frac{\eta L / S}{d(\Delta P) / dQ} \quad \text{Eq. 4-5}$$

où $\eta = 1,758 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$ est la viscosité dynamique du gaz.

La plupart des mesures ont été effectuées dans le régime linéaire d'écoulement caractérisé par un faible nombre de Reynolds : $Re = \rho(Q/S)D_p/\eta \ll 1$ où $\rho \cong 1,2 \text{ kg/m}^3$. La Figure 4-3 montre un exemple de courbe obtenue. Les courbes sont linéaires, ce qui montre qu'on se trouve dans le régime de validité de la loi de Darcy. Pour les pores de grande taille, cette condition n'est plus forcément respectée, et dans ces cas nous avons utilisé l'équation de Darcy-Forchheimer (Eq. 4-1). La perméabilité de Darcy k_D est alors obtenue en effectuant une régression quadratique sur le gradient de pression $\Delta P/L$ en fonction de Q/S .

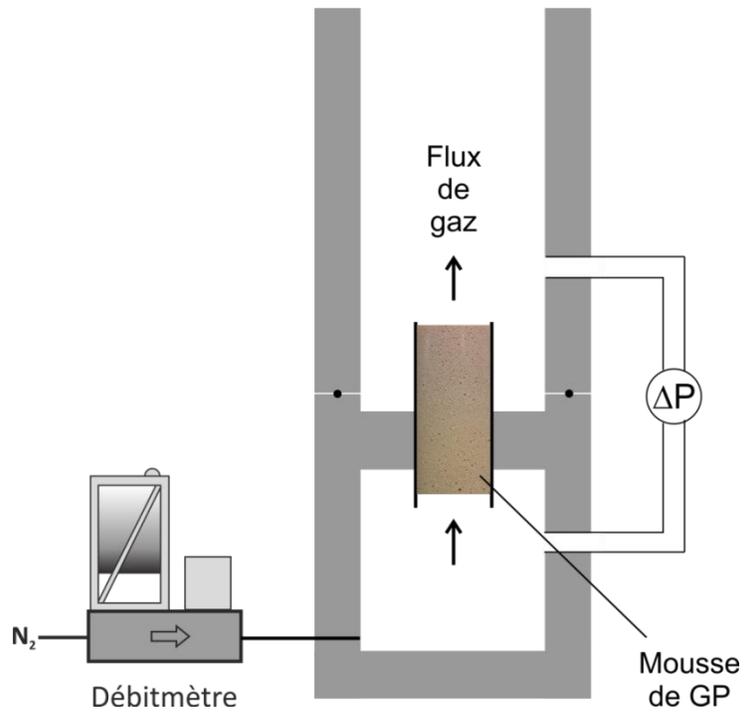


Figure 4-2 : Dispositif expérimental pour la mesure de la perméabilité à l'azote des mousses de géopolymère. De l'azote sec est poussé dans l'échantillon de mousse à débit régulé. La différence de pression entre l'entrée et la sortie d'azote est mesurée à l'aide d'un manomètre.

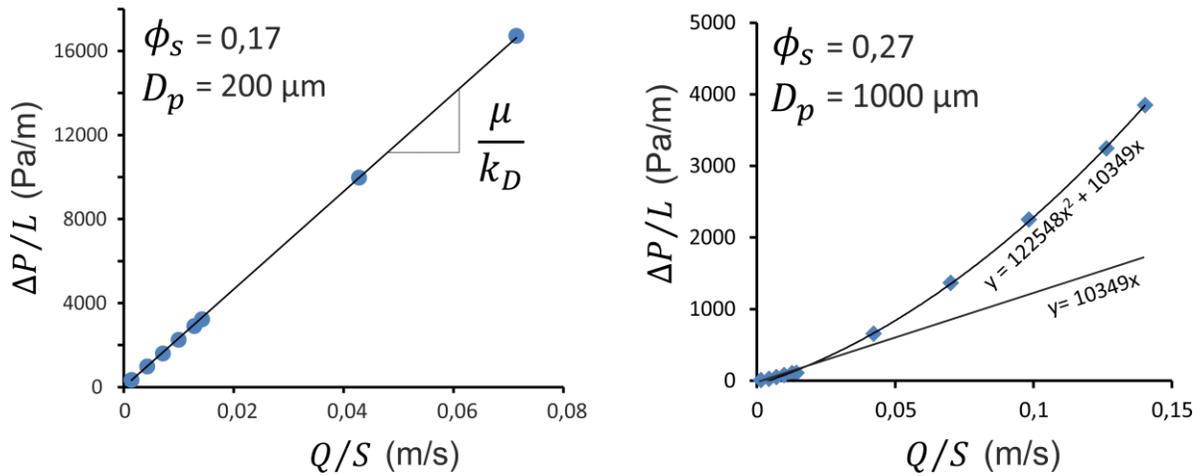


Figure 4-3 : Courbes typiques de la pression mesurée en fonction du débit de d'azote imposé. A gauche, la courbe est linéaire, et la perméabilité k_D est déduite à partir de la pente obtenue. A droite, les points décrivent une courbe quadratique, et la perméabilité « linéaire » est déterminée à partir d'une régression quadratique.

4.3. Résultats et discussion :

Les résultats de perméabilité à l'air des mousses de géopolymère étudiées sont représentés sur la Figure 4-4 en fonction de la fraction solide ϕ_s , où la perméabilité de Darcy k_D est adimensionnée par $V_p^{2/3}$, $V_p = (\pi D_p^3/6)^{2/3}$ étant le volume des pores. Les données se placent essentiellement sur une seule courbe, toutes tailles de pores confondues, et la perméabilité adimensionnée ne dépend que de la fraction solide. La courbe de tendance tracée correspond assez bien à une fonction exponentielle :

$$\frac{k_D}{V_p^{2/3}} = 0,03 \times \exp(-13,5\phi_s) \quad \text{Eq. 4-6}$$

Dans la suite, nous comparons les résultats obtenus à des courbes calculées suivant différents modèles pour les structures cristallines CFC (cubique à faces centrées), CC (cubique centré) et CS (cubique simple).

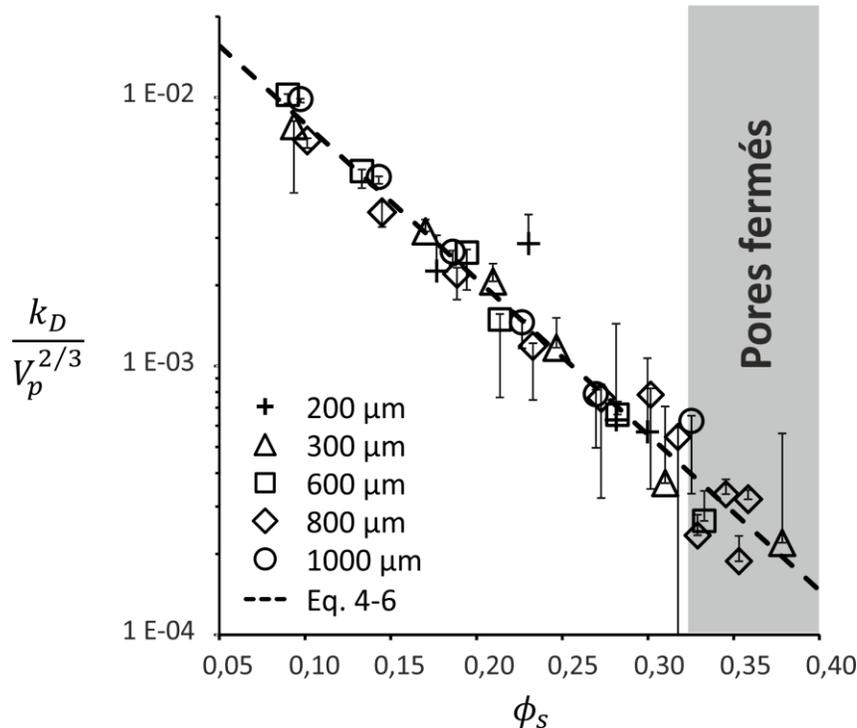


Figure 4-4 : Perméabilité de Darcy adimensionnée par $V_p^{2/3}$ pour les mousses de géopolymère étudiées. Les symboles de forme carrée (\square) correspondent à $D_p=1000\mu\text{m}$, losange (\diamond) à $D_p=800\mu\text{m}$, ronde (\circ) à $D_p=600\mu\text{m}$, triangle (Δ) à $D_p=300\mu\text{m}$ et croix ($+$) à $D_p=200\mu\text{m}$. La courbe en tirets correspond à l'Eq. 4-6.

4.3.1. Modèle de Carman-Kozeny :

Le modèle de perméabilité de Carman-Kozeny [109], [110] s'appuie sur la surface spécifique A_s , définie par le rapport entre la surface des pores qui est en contact avec le fluide en écoulement et le volume total de la porosité du matériau. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$k_D = \frac{(1 - \phi_S)^3}{C_K A_s^2} \quad \text{Eq. 4-7}$$

où C_K est la constante de Kozeny qui peut être déduite à partir de la comparaison aux résultats expérimentaux. Par exemple, elle est égale à $C_K \approx 5$ pour les empilements de sphères solides [115]. A_s peut être estimée lorsque $\phi_S \ll 1$, où la plus grande partie de la surface est composée des bords de Plateau, d'épaisseur $r \sim D_p \phi_S^{1/2}$, qui forment le squelette solide. Ainsi, $A_s \sim r D_p / D_p^3$, autrement dit $D_p A_s \sim \phi_S^{1/2}$. Dans ce régime, on attend que la perméabilité varie selon $k \sim D_p^2 / \phi_S$. Pour aller plus loin, la surface spécifique A_s a été déterminée par des simulations numériques avec le logiciel Surface Evolver. La Figure 4-5 montre l'évolution de A_s en fonction de ϕ_S , ainsi que les valeurs de perméabilité correspondantes comparées aux valeurs expérimentales. Les valeurs de C_K sont choisies de telle sorte que les courbes s'ajustent aux données expérimentales quand $\phi_S \lesssim 0,1$. Cependant, pour les fractions solides plus grandes ($\phi_S > 0,1$), les courbes théoriques surestiment largement les valeurs expérimentales. Ceci peut être expliqué par le fait que la surface de pores (ou la quantité de solide correspondante) nécessaire pour refermer les ouvertures est petite comparée aux effets de dissipation visqueuse qu'engendrent leur fermeture. Autrement dit, dans le cas des mousses solides, la surface spécifique A_s n'est pas le bon paramètre pour décrire l'évolution de la perméabilité.

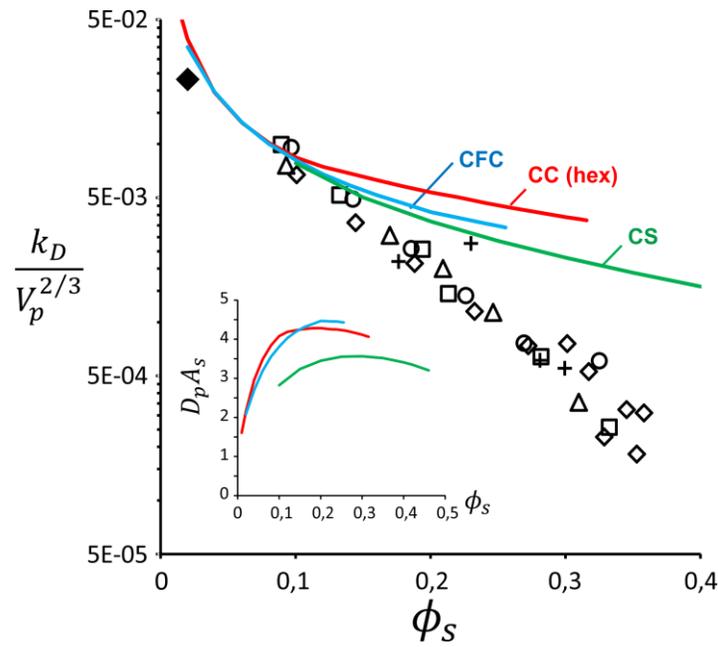


Figure 4-5 : Perméabilité de la mousse adimensionnée par $V_p^{2/3}$ en fonction de la fraction solide. Les symboles correspondent aux données présentées sur la Figure 4-4. Les symboles pleins correspondent aux données expérimentales de Trinh et al. [114]. Les courbes correspondent aux valeurs prédites par Carman-Kozeny (Eq. 4-7) pour les trois mousses cristallines CFC (en bleu), CC (en rouge) et CS (en vert). En encart, la surface spécifique A_s calculée pour ces trois structures.

4.3.2. Modèles basés sur une cellule représentative des pores :

Plusieurs modèles analytiques s'appuyant sur une géométrie de cellule unitaire (qui représente le pore) ont été proposés. Les cellules diffèrent selon la gamme de fraction volumique d'air étudiée. La géométrie des mousses est généralement décrite par un réseau d'arêtes (voir [116], [117] par exemple).

Nous comparons nos données expérimentales aux modèles proposés par Yang et al. [117] puis Woudberg & Du Plessis [116] qui ont permis de décrire raisonnablement plusieurs résultats expérimentaux. Comme le montre la Figure 4-6, ces modèles ne décrivent pas correctement nos données obtenues pour des échantillons monodisperses, excepté pour les grandes porosités, ce qui n'est pas surprenant puisque les mousses ressemblent bien à un assemblage d'arêtes aux grandes fractions volumiques d'air. Ceci montre les limites de ces approches pour décrire la microstructure des mousses solides sur toute la gamme de fraction solide.

4.3.3. Modèle basé sur la taille des ouvertures entre les pores :

Despois & Mortensen [113] ont pris en compte exclusivement l'effet de la taille des ouvertures en considérant que la relation entre le débit d'écoulement q et la différence de pression Δp pour un fluide s'écoulant à travers une ouverture circulaire de diamètre d_o est $q =$

$d_o^3 \Delta p / 24 \mu$, comme calculé par Sampson [118]. En moyennant les débits d'écoulement locaux passant à travers les pores et en utilisant l'Eq. 4-3 pour estimer la taille des pores, les auteurs ont proposé l'expression suivante pour la perméabilité de la mousse :

$$\frac{k_D}{V_p^{2/3}} = \frac{(1 - \phi_s)}{\pi(4\pi/3)^{2/3}} \left(\frac{\phi_s^* - \phi_s}{3\phi_s^*} \right)^{3/2} \quad \text{Eq. 4-8}$$

L'Eq. 4-8 est tracée sur la Figure 4-6 en prenant $\phi_s^* = 0,38$. L'accord avec nos résultats n'est pas très bon, sauf pour $\phi_s \approx 0,02$ et pour $\phi_s \gtrsim 0,3$. Nous soulignons que l'Eq. 4-8 considère les tailles d'ouvertures données par l'Eq. 4-3, qui ont par ailleurs été trouvées plus grandes que les tailles d'ouvertures mesurées.

Afin de découpler l'effet de la taille des ouvertures de l'efficacité du modèle à prédire la perméabilité de la mousse, nous considérons le cas de mousses idéales cristallines dont les tailles d'ouverture sont connues. Une structure de mousse représentative et périodique est considérée comme enfermée dans une boîte de surface transversale a^2 (perpendiculaire à la direction du gradient de pression macroscopique) et de hauteur h voir la Figure 4-7.

La perméabilité de Darcy s'exprime alors suivant l'Eq. 4-9 :

$$k_D = \eta \frac{Qh}{a^2 \Delta P} \quad \text{Eq. 4-9}$$

où Q est le débit macroscopique qui traverse la section a^2 . Ce débit est la somme de tous les débits échangés avec les pores adjacents à travers les ouvertures i : $Q = \sum_i q_i$. ΔP est la différence de pression à travers l'épaisseur h .

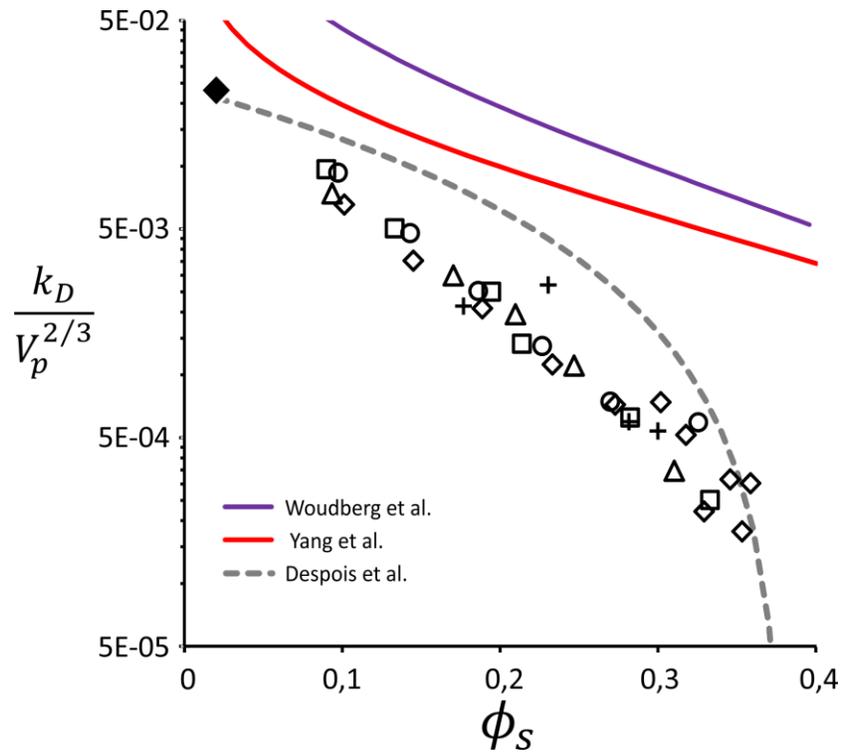


Figure 4-6 : Perméabilité de la mousse adimensionnée par $V_p^{2/3}$ en fonction de la fraction volumique solide. Les symboles correspondent aux données montrées sur la Figure 4-4. Les symboles pleins correspondent aux données expérimentales de Trinh et al. [114]. Ces données expérimentales sont comparées à différents modèles : Woudberg & Du Plessis [116], Yang et al. [117] et Despois & Mortensen [113].

La relation entre la pression et le débit pour un fluide s'écoulant à travers une ouverture circulaire de diamètre $d_{o,i}$ est $q_i = d_{o,i}^3 \Delta P_i / 24 \eta$ [118]. En supposant que le débit du fluide à travers chaque ouverture de la structure de la mousse est régi par cette relation, la perméabilité théorique s'exprime sous la forme :

$$k_D = \eta \frac{h}{a^2 \Delta P} \sum_{i=1}^N q_i = \frac{1}{24} \frac{h}{a^2} \sum_{i=1}^N d_{o,i}^3 \frac{\Delta P_i}{\Delta P} \quad \text{Eq. 4-10}$$

Notons que le ratio $\Delta P_i / \Delta P$ peut aussi s'écrire $\Delta z_i / h$ où Δz_i est la distance entre les centres des deux pores connectés par l'ouverture i , mesurée le long de la direction du gradient de pression macroscopique.

Prenons l'exemple de la structure de Kelvin présentée sur la Figure 4-7. On y voit 2 faces carrées (1 pleine et 4 quarts de face) qui ont $\Delta P_i / \Delta P = 1$, on y voit aussi 4 faces hexagonales avec $\Delta P_i / \Delta P = 1/2$ chacune. Les diamètres des ouvertures $d_{o,i}$ peuvent être obtenus par les simulations numériques (Surface Evolver) des structures (Kelvin-CC, CFC et CS). La Figure 4-1 présente ces diamètres d'ouvertures adimensionnés, toutes tailles de pores confondues, en

fonction de la fraction solide ϕ_s . Avec ces tailles $d_{o,i}$ la perméabilité peut ensuite être calculée avec l'Eq. 4-10, et comparée aux mesures de perméabilité, sur la Figure 4-9. Les courbes théoriques des structures CC et CFC décrivent bien les données expérimentales pour $0,05 \lesssim \phi_s \lesssim 0,25$, et dévient pour des valeurs plus grandes de fraction solide. Plus précisément, la structure CFC sous-estime les données pour $\phi_s \gtrsim 0,15$, la structure CC les sous-estime pour $\phi_s \gtrsim 0,3$, et la structure CS les surestime sur toute la gamme des fractions volumiques solides étudiées. Notons que les valeurs absolues des déviations observées à $\phi_s \gtrsim 0,35$ pour les courbes CC et CS sont similaires, ce qui suggère que les structures cristallines idéales ne décrivent pas exactement la structure de la mousse étudiée.

Afin de pallier aux problèmes liés à la forme cristalline des mousses, nous considérons une configuration de pore moyen. La perméabilité est estimée en supposant que les pores sont distribués aléatoirement avec un nombre de coordination N_o . Autrement dit, chaque pore est connecté directement à N_o pores voisins via des ouvertures circulaires caractérisées par une taille unique d_o . On considère l'aire de référence $A = \pi D_p^2/4(1 - \phi_s)$ comme la section transversale médiane d'un pore sphérique (perpendiculaire au gradient de pression macroscopique ΔP). Un fluide traversant A a un débit d'écoulement $q_i = d_o^3 \Delta P_i / 24\eta$ provenant de chacun des $N_o/2$ pores voisins situés au-dessus de A . Ainsi, la perméabilité de Darcy s'écrit :

$$k_D = \frac{\eta \sum_{i=1}^{N_o/2} q_i}{A(\Delta P/D_p)} = \frac{D_p}{24A} \frac{N_o}{2} d_o^3 \langle \frac{\Delta P_i}{\Delta P} \rangle \quad \text{Eq. 4-11}$$

$\langle \Delta P_i \rangle / \Delta P = \langle \cos\theta \rangle$ où l'angle azimutal θ (Figure 4-8) est employé pour mesurer la position des centres des pores voisins par rapport au pore de référence le long de la direction de gradient de pression macroscopique : $\langle \cos\theta \rangle = \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta = 1/2$. Ainsi la perméabilité adimensionnée est exprimée par :

$$\frac{k_D}{V_p^{2/3}} \cong 0,02 \times (1 - \phi_s) N_o \left(\frac{d_o}{D_p} \right)^3 \quad \text{Eq. 4-12}$$

Le cas $\phi_s \approx \phi_s^*$ peut être facilement estimé : le nombre d'ouvertures par pore est $N_o \approx 6$, et la taille des ouvertures est donnée par l'Eq. 4-2 avec $a = 2/3$ et $b = 1/2$. Ainsi l'Eq. 4-12 devient :

$$\frac{k_D(\phi_s \approx \phi_s^*)}{V_p^{2/3}} \cong 0,035 \times (1 - \phi_s^*) (\phi_s^* - \phi_s)^{3/2} \quad \text{Eq. 4-13}$$

La comparaison à nos données de perméabilité permet de trouver la valeur ajustée $\phi_s^* \approx 0,38 \pm 0,02$, ce qui est en accord avec la valeur théorique de la fraction solide critique d'un empilement monodisperse de bulles sphériques, i.e. 0,36 [13]. Les valeurs prédites par l'Eq. 4-13 sont 5 fois plus grandes que celle données par l'Eq. 4-8, mais les évolutions de leurs lois de puissance sont identiques.

En utilisant la même méthode, on peut calculer la perméabilité sur toute la gamme des fractions volumiques solides. Ceci implique d'écrire d_o/D_p et N_o en fonction de ϕ_s . L'Eq. 4-4 décrit bien les données expérimentales de d_o/D_p . Cependant, une connaissance précise des valeurs de $N_o(\phi_s)$ est manquante. Nous proposons donc une fonction linéaire adaptée aux valeurs connues de N_o , i.e. $N_o \approx 14$ pour $\phi_s \ll 1$ et $N_o \approx 6$ pour $\phi_s \approx \phi_s^*$:

$$N_o(\phi_s) \approx 2 \left(7 - 4 \frac{\phi_s}{\phi_s^*} \right) \quad \text{Eq. 4-14}$$

Ainsi, en utilisant les équations Eq. 4-4, Eq. 4-12 et Eq. 4-14, on peut estimer la perméabilité de Darcy sur toute la gamme des fractions volumiques solides. Les valeurs correspondantes sont tracées sur la Figure 4-10 et sont très bon accord avec les données expérimentales.

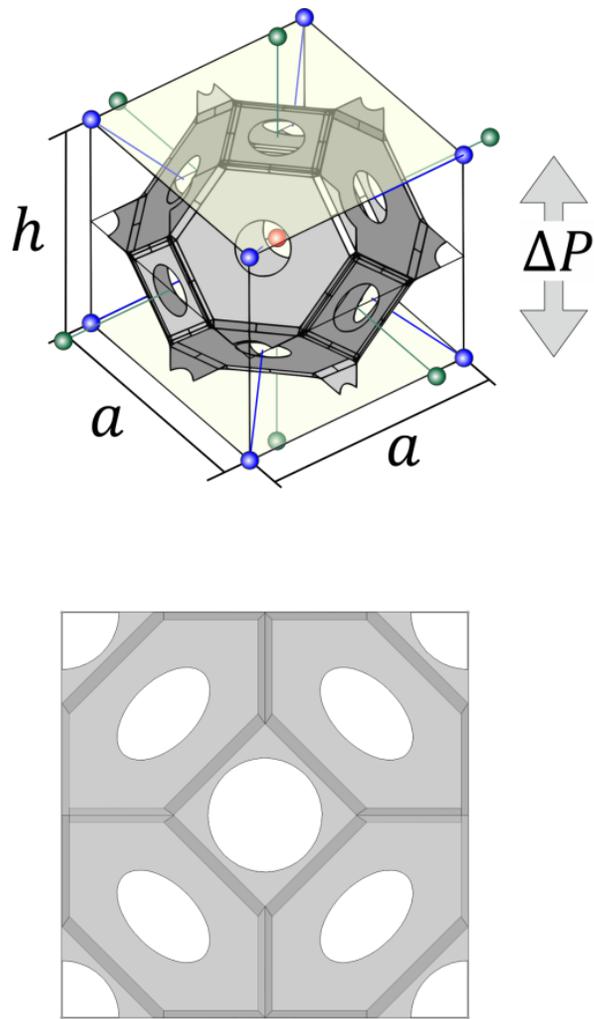


Figure 4-7 : Schémas d'une structure de mousse cristalline (Cellule de Kelvin). En haut, le gradient de pression macroscopique correspond à la différence de pression ΔP à travers la cellule de hauteur h . Les centres des pores avoisinants sont représentés par des sphères dures : les sphères bleues sont connectées au pore central par des faces hexagonales (sphères rouges) et par des faces carrées (sphères vertes). En bas, la même structure vue d'en haut, i.e. un carré de surface a^2 . Le fluide passant à travers cette structure perpendiculairement à cette face carrée doit passer à travers les ouvertures montrées sur la figure.

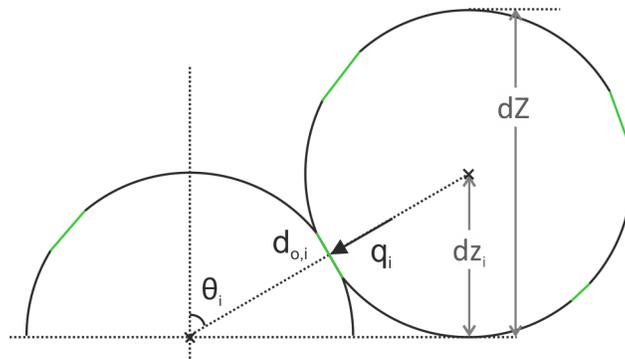


Figure 4-8 : Schéma représentant un demi-pore et l'angle azimutal entre la direction du gradient de pression macroscopique et la position du centre d'un des pores voisins.

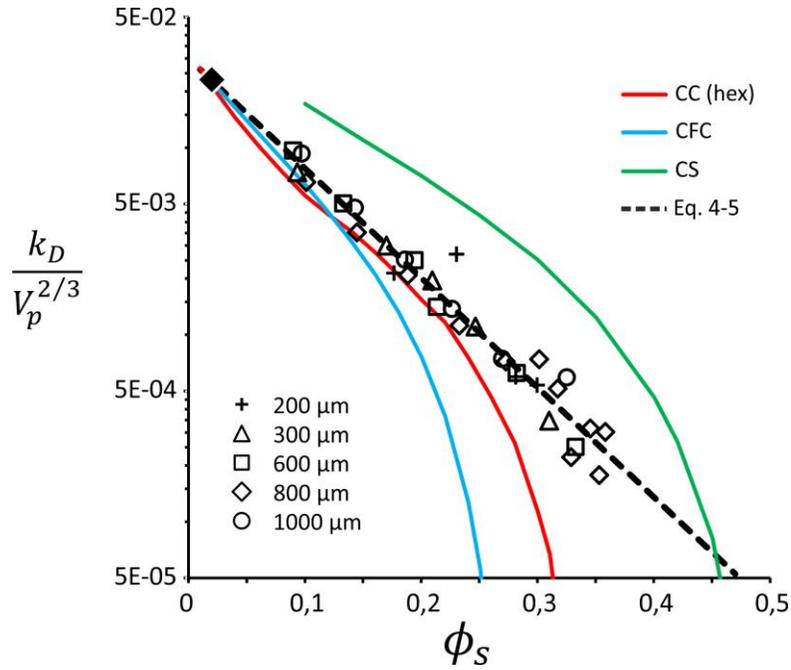


Figure 4-9 : Perméabilité des mousses adimensionnée par $V_p^{2/3}$ en fonction de la fraction solide. Les symboles creux correspondent aux données présentées sur la Figure 4-4. Les symboles pleins correspondent aux données expérimentales de Trinh et al. [114]. En trait continu, la perméabilité des structures cristallines calculée à partir de l'Eq. 4-10. Ligne bleue : structure cubique faces centrées (FCC). Ligne rouge : structure cubique centrée (BCC). Ligne verte : structure cubique simple (CS).

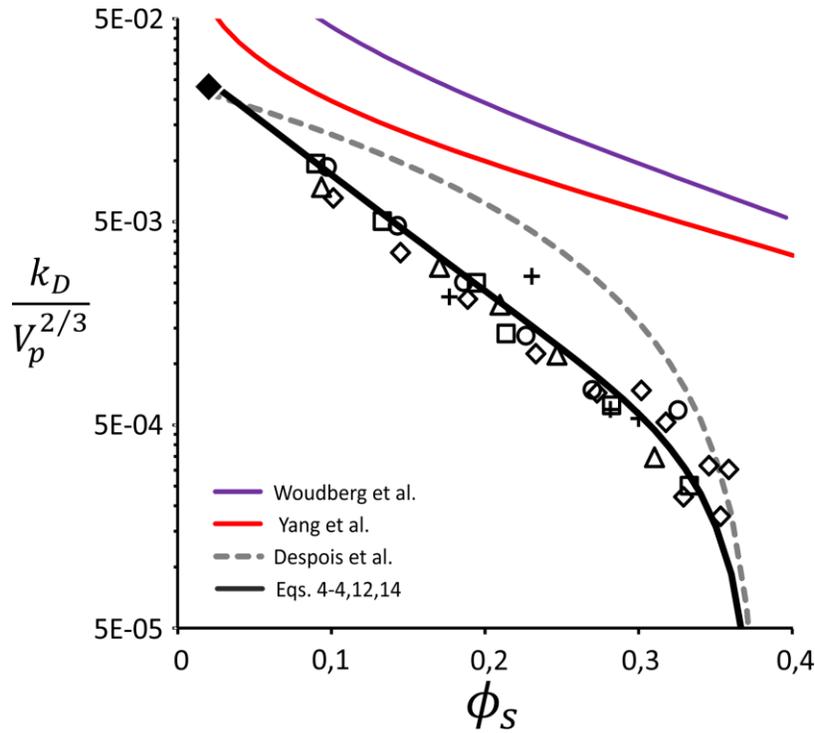


Figure 4-10 : perméabilité de la mousse adimensionnée par $V_p^{2/3}$ en fonction de la fraction volumique solide. Les symboles correspondent aux données montrées sur la Figure 4-4. Les symboles pleins correspondent aux données expérimentales de Trinh et al. [114]. Les données expérimentales sont comparées à différents modèles : Woudberg & Du Plessis [116], Yang et al. [117] et Despois & Mortensen [113], puis aux équations Eq. 4-4, Eq. 4-12 et Eq. 4-14.

4.4. Conclusion :

Nous avons mesuré la perméabilité à l'air dans le régime de Darcy de mousses de géopolymère monodisperses et à porosité ouverte, de taille de pores allant de 200 μm à 1000 μm et de fraction volumique solide de 0,08 à 0,37. Ce paramètre dépend de la taille des pores et de la fraction solide. Le modèle de Carman et Kozeny, qui considère l'effet de la surface spécifique de la mousse sur la perméabilité, ne parvient pas à décrire nos résultats expérimentaux. Le constat est le même concernant les modèles basés sur des cellules représentatives formées d'un assemblage de barres ou d'arêtes. Le modèle des ouvertures proposé par Despois et Mortensen, qui s'appuie sur la grande résistance à l'écoulement au niveau des ouvertures entre les pores, est ensuite adapté en prenant en compte la taille moyenne des ouvertures mesurée dans nos échantillons, ainsi que le nombre de d'ouvertures par pore. Ce type de modélisation parvient à décrire correctement nos données expérimentales.

Chapitre 5

5. Imbibition capillaire de mousses monodisperses à porosité ouverte :

5.1. Introduction :

Les mousses solides sont largement utilisées depuis des années dans différents domaines, du fait de leur grande surface spécifique, de leur résistance mécanique et de leurs propriétés d'isolation thermique et acoustique [119]. L'imbibition capillaire des mousses solides est un phénomène qui est parfois non souhaité, quand il s'agit de matériau de construction, par exemple, pour lesquels les cycles successifs d'imbibition/ séchage nuit à leur durabilité [120]. Dans d'autres cas, il s'agit d'un phénomène voulu et recherché. Par exemple, le nettoyage de pollutions huileuses ou la séparation de l'eau et de l'huile peut nécessiter l'utilisation de mousses solides dont la surface est rendue hydrophobe pour adsorber l'huile[121], [122]. Dans l'industrie alimentaire, le moussage de certains aliments permet de les sécher plus efficacement pour des besoins de conservation ou autre. Ces mousses séchées sont alors imbibées ou diluées dans l'eau au moment de leur consommation [123]. Par ailleurs, l'imbibition est rencontrée lors de l'imprégnation de mousses solides avec des fluides simples ou complexes afin de modifier leurs propriétés de surface. Cette méthode permet d'élargir le spectre de propriétés pouvant être conférées aux mousses : superhydrophobes [124], [125], antibactériennes[126], électriques[127], anti-feu [128]...

La vitesse avec laquelle le milieu poreux peut-être rempli par l'imbibition capillaire est un aspect crucial pour toutes les applications décrites ci-dessus, et une prédiction théorique de la cinétique de l'imbibition est donc d'un grand intérêt. En effet, la conception de matériaux avec des propriétés d'imbibition adéquates à leurs utilisations exige la compréhension des phénomènes de sorption et leur dépendance à la morphologie du matériau. La théorie de l'imbibition capillaire a été largement étudiée à partir des travaux précurseurs de Bell & Cameron [129], Lucas [130] et Washburn [131]. L'hypothèse fondatrice de cette modélisation, en accord avec les observations expérimentales, est qu'un front humide avance à travers l'échantillon sous l'action de la succion capillaire en saturant le matériau derrière lui. Cette théorie doit être modifiée pour rendre compte de la microstructure spécifique rencontrée dans différents milieux poreux [115].

Dans ce chapitre, nous investiguons l'imbibition capillaire dans des mousses solides de différentes tailles de pores et fractions solides.

5.2. Principe de l'imbibition capillaire :

Commençons d'abord par rappeler la théorie classique de l'imbibition d'un liquide dans un milieu poreux. Nous considérons ici l'ascension capillaire verticale du liquide de hauteur $h(t)$ à travers un milieu poreux de porosité volumique ϕ . La pression capillaire responsable de l'ascension est donnée par la loi de Laplace : $\Delta P_c = 2\gamma/\bar{r}$ où \bar{r} est le rayon de courbure moyen de l'interface liquide/air dans les pores. Il s'écrit : $1/\bar{r} = \frac{1}{2}(1/R_1 + 1/R_2)$. Nous considérons dans ce qui suit que les pressions motrices ont des valeurs positives, i.e. $\Delta P_c = |2\gamma/\bar{r}|$. L'avancement de l'interface à la hauteur h est restreint par la gravité. Ainsi, la pression motrice effective est $\Delta P = \Delta P_c - \rho g h(t)$. La vitesse de l'interface qui en résulte est estimée par la loi de Darcy : $V_D = k/\mu_l \times \Delta P/h$ où $V_D = \phi dh/dt$ est la vitesse de Darcy. De ce fait, l'évolution de la hauteur de l'interface s'écrit :

$$v_I \equiv \frac{dh}{dt} = \frac{k\Delta P_c}{\phi\mu_l} \frac{1}{h} - \frac{\rho g k}{\phi\mu_l} = \frac{a}{h} - b \quad \text{Eq. 5-1}$$

où les paramètres $a = \frac{\Delta P_c k}{\phi\mu_l}$ et $b = \frac{\rho g k}{\phi\mu_l}$ ont été introduits. Notons que le rapport a/b correspond à la hauteur de Jurin : $h_\infty = \Delta P_c/\rho g$. La solution de l'Eq. 5-1 est donnée par [131]:

$$t = -\frac{h}{b} - \frac{a}{b^2} \ln\left(1 - \frac{bh}{a}\right) \quad \text{Eq. 5-2}$$

Notons aussi que pour $h \ll a/b$, l'Eq. 5-1 peut être simplifiée et la solution de Washburn est alors utilisée :

$$v_I \equiv \frac{dh}{dt} \cong \frac{a}{h} = \frac{k\Delta P_c}{\phi\mu_l} \frac{1}{h} \quad \text{Eq. 5-3}$$

Dans ce cas, la hauteur du front en fonction du temps s'écrit :

$$h \cong (2at)^{1/2} = \left(\frac{2k\Delta P_c}{\phi\mu_l} t\right)^{1/2} \quad \text{Eq. 5-4}$$

5.3. Matériaux et méthode :

5.3.1. Matériaux :

La perméabilité à l'air a été mesurée sur les échantillons de mousses de géopolymère. Le chapitre 2 détaille la méthode de fabrication de ces mousses et la caractérisation de leur morphologie. Les mousses étudiées sont monodisperses et la taille de pores est comprise entre $D_p \approx 200 \mu\text{m}$ et $D_p \approx 1000 \mu\text{m}$. La fraction solide ϕ_s est uniforme pour chaque échantillon et varie dans une gamme allant de 8% à 37%, i.e. la fraction d'air ϕ_g varie de 92% à 63%.

5.3.2. Méthode :

L'imbibition à l'eau a été étudiée en mesurant l'ascension capillaire dans les échantillons de mousses. Les échantillons sont mis en contact avec une fine couche de 3 mm de solution de Glucopon® 225 DK (alkyl polyglycoside fourni par BASF) de concentration 1,2 g/L dans un contenant de 30 cm de diamètre. Le diamètre du contenant est large par rapport aux dimensions de l'échantillon, on peut donc considérer que le niveau de la solution ne varie pas au cours de l'imbibition. L'utilisation de la solution de Glucopon permet d'annuler l'angle de contact à la surface de la structure de la mousse. Le front ascendant $h(t)$ a été suivi en fonction du temps en utilisant une caméra qui prend 7,5 images par secondes. La Figure 5-1 illustre le processus d'imbibition. Il est facile de distinguer le front liquide grâce au contraste entre les pores remplis et vides. Une fois que la hauteur de saturation (hauteur de Jurin) est atteinte, on constate parfois l'apparition d'un deuxième front qui a une vitesse plus faible et qui, sur les images, a un niveau de gris plus faible. Ceci est expliqué par l'imbibition du squelette solide de la mousse, i.e. la matrice géopolymère. Ce second régime d'imbibition se fait sur des temps plus longs, i.e. quelques heures, et dans nos conditions expérimentales l'évaporation de l'eau pourrait avoir lieu en même temps. Comme nous sommes principalement intéressés par les propriétés d'imbibition dues à la géométrie de la mousse plutôt qu'aux propriétés d'imbibition intrinsèques à la matrice géopolymère, nous considérons seulement le premier régime rapide.

Pour l'analyse des résultats, nous employons les données de la perméabilité à l'air mesurés sur les mêmes échantillons et étudiés dans le chapitre 4.

5.4. Résultats et discussion :

Des résultats typiques de l'imbibition des échantillons de mousses de géopolymère sont présentés sur la Figure 5-2. Les données sont tracées en fonction de $t^{1/2}$ afin d'identifier le régime de Washburn. Toutes les courbes sont caractérisées par une augmentation rapide de la hauteur du front suivie d'un plateau. La première partie du régime de montée capillaire est compatible avec le comportement Washburn. On remarque que la vitesse v_l dépend de la taille des pores D_p et de la fraction volumique solide ϕ_s . Aux temps plus longs, la hauteur du front sature à une valeur qui augmente quand la taille de pore diminue.

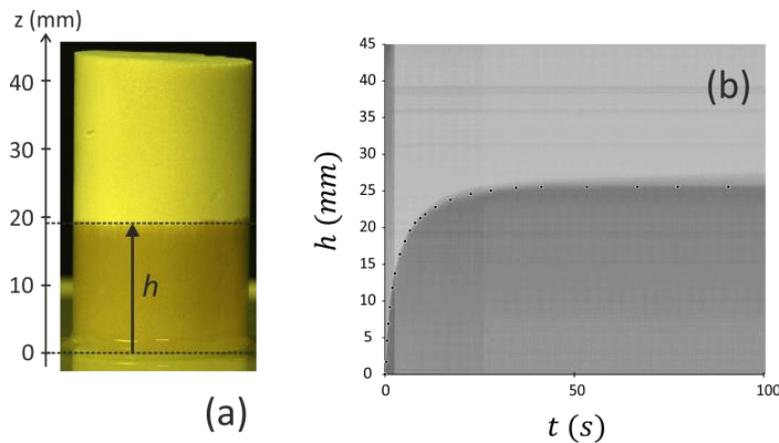


Figure 5-1 : Expérience d'imbibition. (a) Mousse de géopolymère solide pendant l'imbibition. L'échantillon est mis en contact avec une solution de Glucopon, puis la hauteur de front liquide h est suivie au cours du temps grâce à une caméra. L'image spatio-temporelle montrée dans (b) permet de mieux voir l'évolution du front.

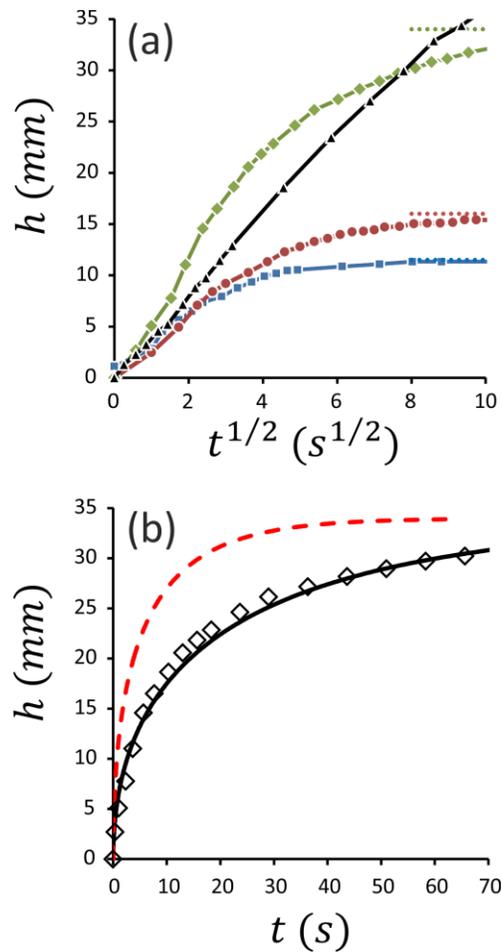


Figure 5-2 : courbes d'imbibition typiques, i.e. la hauteur d'ascension capillaire h en fonction du temps. En haut : la hauteur h en fonction de la racine du temps $t^{1/2}$ pour différents échantillon. Carrés : $D_p = 1030 \mu\text{m}$ et $\phi_s = 0,33$; Cercles : $D_p = 630 \mu\text{m}$ et $\phi_s = 0,28$; Losanges : $D_p = 300 \mu\text{m}$ et $\phi_s = 0,17$; Triangles : $D_p = 195 \mu\text{m}$ et $\phi_s = 0,18$. Les lignes en pointillés correspondent aux hauteurs de saturation observées pour ces échantillons. En bas : la hauteur d'ascension capillaire h en fonction du temps pour un échantillon aux caractéristiques suivantes $D_p = 300 \mu\text{m}$ et $\phi_s = 0,17$. La ligne continue correspond à l'Eq. 5-2 avec les paramètres : $\Delta P_c = 333 \text{ Pa}$ (de manière équivalente $h_\infty = 34 \text{ mm}$) et $k = 6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$. La ligne discontinue correspond à l'Eq. 5-2 avec les paramètres : $\Delta P_c = 333 \text{ Pa}$ (de manière équivalente $h_\infty = 34 \text{ mm}$) et $k = 22,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$.

5.4.1. Pression capillaire :

Nous comparons maintenant l'Eq. 5-2 qui décrit la dynamique d'imbibition aux valeurs expérimentales (voir Figure 5-2). La hauteur de saturation $h_\infty = \Delta P_c / \rho g$ permet de déterminer la pression capillaire ΔP_c . Puis, en ajustant l'Eq. 5-2 à la courbe expérimentale, on obtient une valeur de perméabilité de la mousse, k . En suivant cette procédure, nous obtenons les valeurs de ΔP_c et k pour tous les échantillons étudiés, présentés sur la Figure 5-3 et la Figure 5-6 respectivement. Pour les échantillons de $D_p \approx 200 \mu\text{m}$, la hauteur de saturation est plus grande que la hauteur de l'échantillon, si bien que nous n'avons pas pu mesurer la pression capillaire.

Dans ces cas-là, nous avons supposé que la pression capillaire adimensionnée $\Delta P_c/(\gamma/D_p)$ suit la même tendance que celle constatée pour les autres échantillons (voir les croix rouges sur la Figure 5-3a), ensuite nous avons déduit la perméabilité en ajustant la courbe théorique aux données.

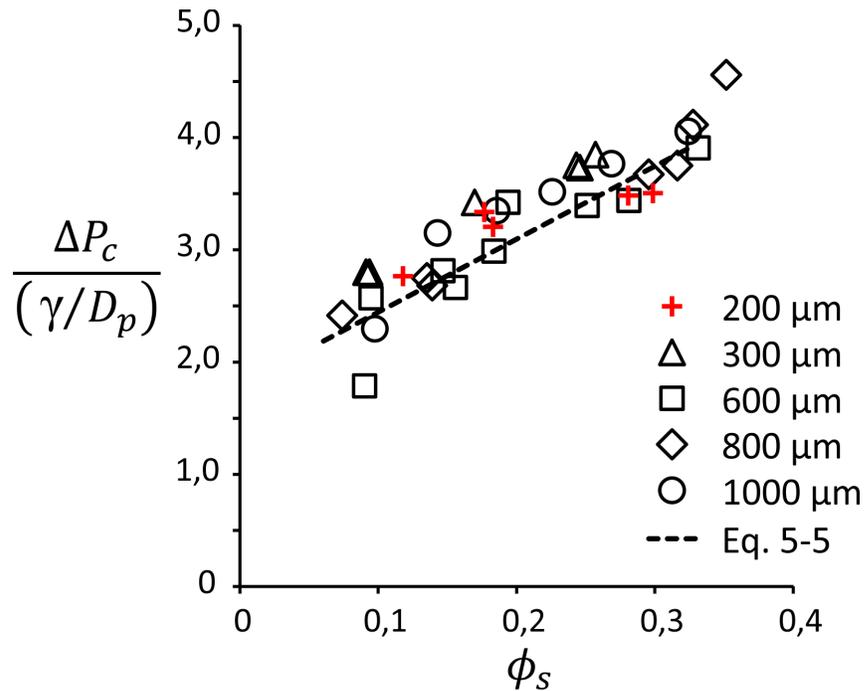


Figure 5-3 : La pression capillaire ΔP_c divisée par σ/D_p en fonction de la fraction volumique solide ϕ_s . Chaque symbole correspond à une taille de pores. Les croix rouges correspondent à des pores de $D_p \sim 200 \mu m$ dont la pression capillaire n'a pas pu être mesurée, mais a été supposée similaire à d'autres échantillons. La ligne discontinue correspond à l'Eq. 5-5.

La Figure 5-3 montre qu'en traçant la pression capillaire adimensionnée $\Delta P_c/(\gamma/D_p)$ en fonction de la fraction solide ϕ_s pour toutes les tailles de pores étudiées, on obtient une seule courbe maitresse. La pression capillaire semble être une fonction croissante de ϕ_s de la valeur $\Delta P_c/(\gamma/D_p) \approx 2$ pour $\phi_s \approx 0,05$ à $\Delta P_c/(\gamma/D_p) \approx 4$ pour $\phi_s \approx 0,35$. La courbe maitresse est une fonction affine qui s'exprime comme suit :

$$\Delta P_c \approx \frac{\gamma}{D_p} (1,8 + 6,5\phi_s) \quad \text{Eq. 5-5}$$

Nous rappelons que les expériences ont été faites dans des conditions de mouillage total, i.e. l'angle de contact est très faible $\theta \cong 0$, grâce à l'utilisation d'une solution de Gluconon comme liquide d'imbibition. Pour un angle de contact non nul, on aurait attendu que la différence

de pression capillaire soit réduite par un facteur $\cos\theta$. D'après l'Eq. 5-5, la valeur maximale de ΔP_c calculée pour $\phi_s \approx 0,35$ correspond à un rayon de courbure tel que $|1/\bar{r}| \approx 2/D_p$, ce qui signifie que le rayon de courbure à l'interface liquide-gaz est à peu près égal au rayon du pore. Ceci peut-être expliqué par la forme sphérique des surfaces des pores pour les valeurs de ϕ_s les plus élevées.

Quand ϕ_s diminue, la taille des ouvertures liant les pores augmente et les parois des pores sont d'autant plus ouvertes. Pour les valeurs de ϕ_s les plus faibles, la structure de la mousse se rapproche d'un assemblage d'arrêtes (voir la Figure 2-26) liées par des nœuds. Cette structure est similaire aux faisceaux de tubes cylindriques étudiés par Princen [132]. Ainsi, la diminution de la pression capillaire est expliquée par l'évolution de la forme de la géométrie des pores en fonction de la fraction volumique solide.

Pour quantifier cet effet, nous proposons de considérer la section transversale A positionnée au milieu d'un pore représentatif comme celui présenté sur la Figure 5-4a. L'équilibre mécanique du liquide au sein de la structure du pore est atteint quand le poids du liquide, $\rho h A g$, est soutenu par la tension superficielle s'exerçant le long du périmètre mouillé ℓ de la surface du pore, soit $\gamma \ell$. Aussi, à l'équilibre, $\rho g h = \Delta P_c$, ce qui permet d'exprimer la pression capillaire $\Delta P_c / (\gamma / D_p) = \ell D_p / A$.

Des simulations numériques avec le logiciel Surface Evolver, réalisées par Vincent Langlois, ont permis d'obtenir des valeurs de ℓ et A pour différentes structures de mousses : CFC (Cubique Faces Centrées), CC (Cubique Centré, ou cellule de Kelvin) et CS (Cubique Simple). Les résultats de ces simulations sont présentés sur la Figure 5-4b-c. Tout d'abord, toutes les structures étudiées présentent des pores sphériques caractérisés par $\ell / D_p = \pi$ et $A / D_p^2 = \pi / 4$ pour les fractions volumiques solide critiques telles que $\phi_s^{cfc} = 0,26$, $\phi_s^{cc} = 0,32$ et $\phi_s^{cs} = 0,48$. Pour les petites valeurs de ϕ_s , ℓ décroît de πD_p à 0, tandis que A décroît faiblement. Notons le comportement particulier de la structure CC autour de $\phi_s \cong 0,11$, expliqué par la transition de 14 ouvertures pour $\phi_s \lesssim 0,11$ à 8 ouvertures pour $\phi_s \gtrsim 0,11$ [15]. En utilisant les valeurs de la Figure 5-4b et c, nous calculons la pression capillaire adimensionnée pour les trois structures et nous la comparons aux résultats expérimentaux sur la Figure 5-5.

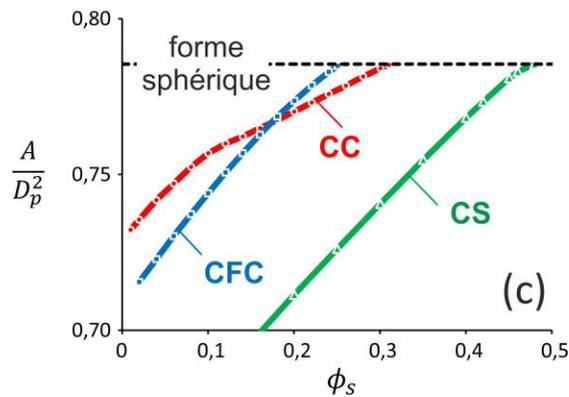
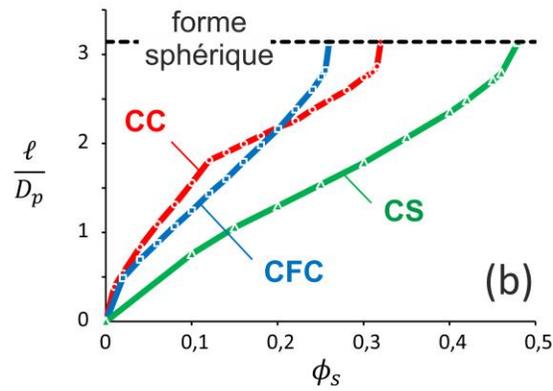
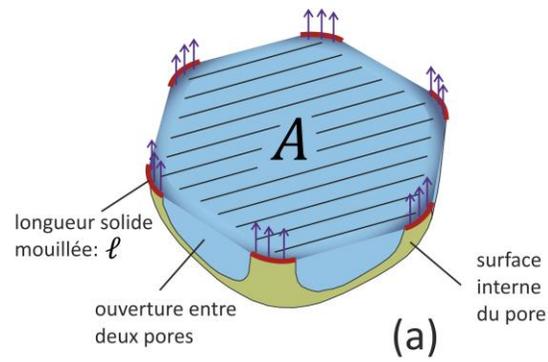


Figure 5-4 : (a) Schéma d'un pore représentatif coupé à la section transversale moyenne. Dans chaque pore, la tension de surface qui agit sur la surface solide soutient le volume de liquide sous l'interface. (b) La longueur solide mouillée ℓ divisée par D_p . En fonction de la fraction volumique solide pour trois structures idéales de mousses : CFC (Cubique Faces Centrées), CC (Cubique Centré, ou cellule de Kelvin) et CS (Cubique Simple). (c) La section transversale du pore divisée par D_p^2 pour les trois structures idéales de mousse: CFC, CC (Kelvin) et CS.

La structure CFC ne décrit pas les résultats au-delà de $\phi_s > 0,26$, et la structure CS sous-estime considérablement les données expérimentales. La structure de Kelvin (CC) quant à elle semble mieux décrire la pression capillaire dans l'intervalle des fractions volumiques solides étudiées. Rappelons par ailleurs que la structure de Kelvin est souvent utilisée comme structure

idéale pour évaluer les propriétés des mousses comme le drainage[13], la mécanique [133] et l'acoustique [114].

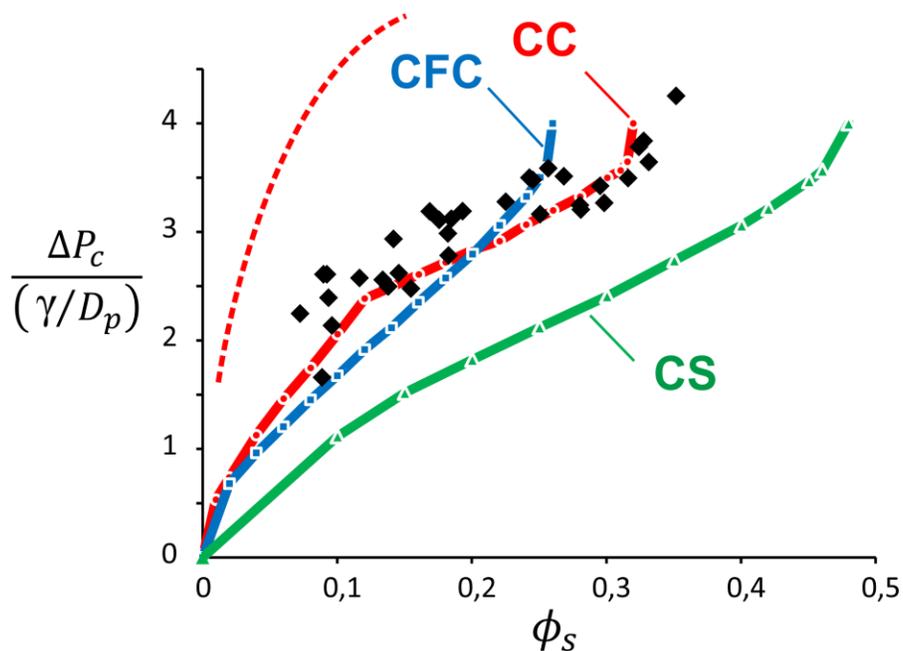


Figure 5-5 : La différence de pression capillaire ΔP_c divisée par γ/D_p en fonction de la fraction volumique solide ϕ_s . Les losanges noirs correspondent aux données expérimentales de la Figure 5-3. Les courbes correspondent à l'équation $\Delta P_c/(\gamma/D_p) = \ell D_p/A$ où ℓ et A sont donnés par Figure 5-4 pour les trois structures étudiées : CFC, CC et CS.

5.4.2. La perméabilité mesurée par l'imbibition :

Passons maintenant aux résultats de la perméabilité k déduite des expériences d'imbibition. Comme le montre la Figure 5-6, cette perméabilité est plus petite que la perméabilité de Darcy k_D , d'un ordre de grandeur dans la plupart des cas. Autrement dit, en utilisant la valeur de la perméabilité mesurée à l'air k_D dans l'Eq. 5-2, on trouverait une vitesse d'imbibition 10 fois plus grande que la vitesse mesurée, comme le montre l'exemple de la Figure 5-2b. Afin de comprendre l'origine physique de cette tendance, nous avons pris des images de l'expérience d'imbibition avec une plus grande fréquence (30 i/s) et un grossissement plus grand. La Figure 5-7 en montre un exemple : elle permet d'observer l'expérience d'imbibition à l'échelle du pore, au cours du temps, via l'image spatio-temporelle (la largeur de l'image correspond au temps). On remarque que le front d'imbibition s'arrête régulièrement et marque ainsi des paliers avant de continuer son ascension à une vitesse plus rapide. Autrement dit, l'ascension capillaire est caractérisée par des pauses. Il est connu que le mouvement des

interfaces peut être ralenti ou stoppé quand celles-ci passent à travers des jonctions entre pores ou des singularités [134]–[136]. Nous attribuons donc les pauses observées à la présence des ouvertures entre pores, où l’interface liquide-air s’aplatit (i.e. $\bar{r} \rightarrow \infty$) pour satisfaire aux conditions géométriques imposées par les bords aigus de ces ouvertures [134]. Lorsque l’interface arrive au niveau d’une constriction, la pression capillaire motrice chute. Cette pression est « reconstruite » progressivement par le mouillage de l’interface sur la structure solide du pore, ce qui nécessite un temps relativement long par rapport au temps de traversée de la constriction à la vitesse de Washburn. Ce temps correspond aux paliers observés sur la Figure 5-7. La Figure 5-8 schématise ce processus.

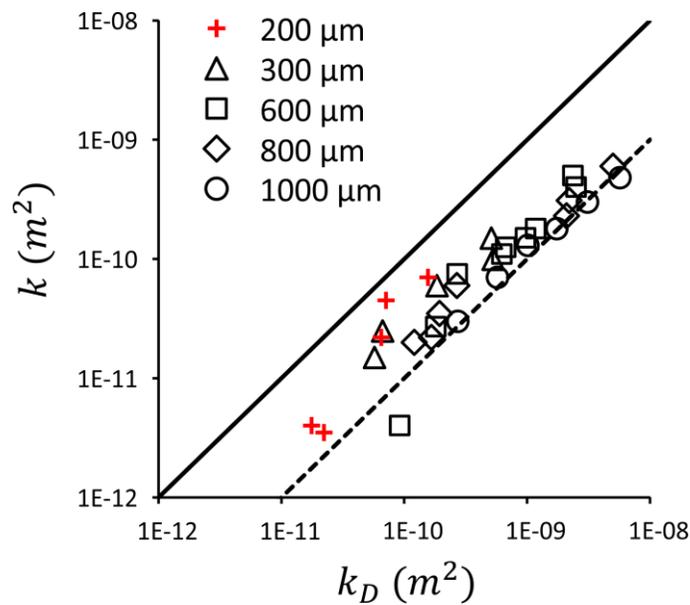


Figure 5-6 : Perméabilité de la mousse k déduite des expériences d’imbibition (voir Eq. 5-1) en fonction de la perméabilité de Darcy k_D (Eq. 4-12). La ligne continue correspond à $k = k_D$, et la ligne discontinue correspond à $k = k_D/10$.

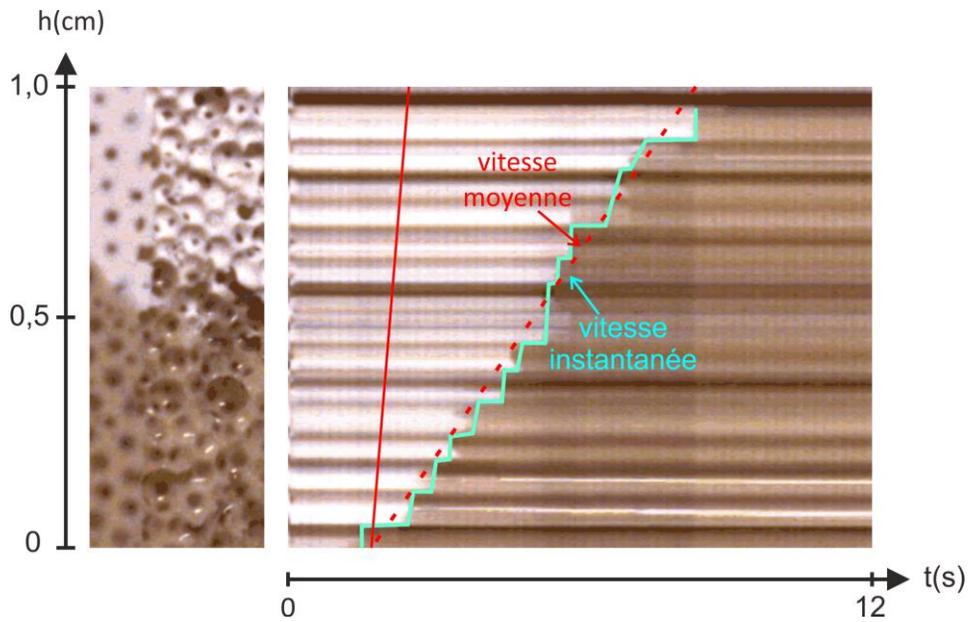


Figure 5-7 : l'imbibition des mousses de géopolymère observée à l'échelle du pore. A gauche, une image d'une partie de l'échantillon imbibé. A droite, une image spatio-temporelle de la hauteur imbibée (courbe turquoise) en fonction du temps (1 pixel correspond à 0,03s). La courbe rouge en pointillés correspond à la vitesse moyenne de la montée du front d'imbibition avec la pente (dh/dt) , tandis que la courbe continue correspond à la pente $10 \times (dh/dt)$.

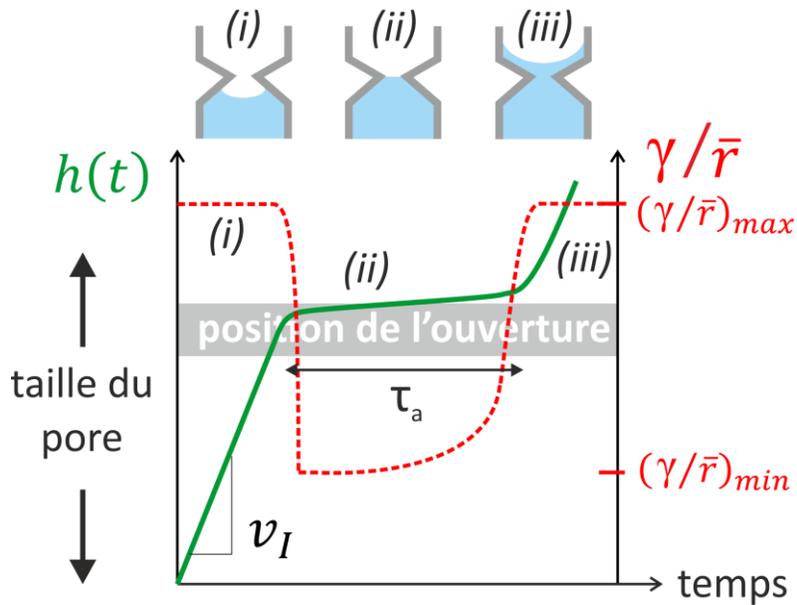


Figure 5-8 : schéma du mouvement ascendant de l'interface liquide-air à l'échelle d'un pore. v_I est la vitesse dans la partie principale du pore, c.-à-d. dans les zones (i) et (iii). Dans la zone (ii), au niveau de l'ouverture entre deux pores, la vitesse v_I baisse considérablement. Les différentes configurations de l'interface sont représentées par les dessins (i), (ii) et (iii). L'évolution de la capillarité motrice est aussi représentée : elle chute quand l'interface arrive à l'ouverture puis elle est régénérée après le temps caractéristique τ_a .

Ainsi, pour expliquer l'écart observé entre la perméabilité mesurée à l'imbibition k et la perméabilité de Darcy k_D , nous introduisons un temps additionnel τ_a qui correspond au temps passé par l'interface liquide-air quand elle traverse la constriction entre deux pores voisins, tandis qu'on considère que la dynamique de l'ascension verticale du liquide dans les pores est toujours gouvernée par l'équilibre entre les effets capillaires et la perméabilité de Darcy, qui mène à l'Eq. 5-1. De ce fait, le temps moyen pour que l'interface traverse une hauteur D_p est égale à $D_p/v_l + \tau_a$ et la vitesse d'imbibition modifiée est égale à :

$$v_{l,\tau} = \frac{D_p}{\frac{D_p}{v_l} + \tau_a} = \frac{D_p}{\frac{D_p \phi \mu_l h}{k_D \Delta P_c} + \tau_a} \quad \text{Eq. 5-6}$$

Le mécanisme physique impliqué dans le temps τ n'est pas connu. Nous adoptons donc une approche phénoménologique pour identifier une forme fonctionnelle qui permet de décrire les données en s'appuyant sur l'Eq. 5-6. Nos résultats ont montré un comportement similaire à Washburn pour $h \ll h_\infty$, ce qui suggère que τ est proportionnel à la hauteur h :

$$\tau_a = f(\phi_s, D_p/\kappa^{-1}) \times \mu_l h / \gamma \quad \text{Eq. 5-7}$$

où $\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma/\rho g}$ est la longueur capillaire et f une fonction adimensionnée. Comme $v_{l,\tau_a} \equiv k \Delta P_c / \phi \mu_l h$, la perméabilité effective k^* s'écrit en fonction de $f(\phi_s, D_p/\kappa^{-1})$ telle que :

$$k^* = \left(\frac{1}{k_D} + \frac{\Delta P_c}{D_p \phi_s \gamma} f \right)^{-1} \quad \text{Eq. 5-8}$$

Le terme $\phi_s \gamma D_p / \Delta P_c f$ dans l'Eq. 5-8 peut être considéré comme une perméabilité additionnée mise en série avec la perméabilité de Darcy. Nous choisissons $f(\phi_s, D_p/\kappa^{-1})$ comme une loi de puissance, soit $f = a(D_p/\kappa^{-1})^x \phi_s^y$ où a est une constante. Comme le montre la Figure 5-9, il est possible de trouver les paramètres (a, x, y) tels que l'Eq. 5-8 soit respectée pour toutes les valeurs de k et k_D : $f \sim (D_p/\kappa^{-1}) \phi_s^{3/2}$. Ainsi le temps τ_a s'exprime comme $\tau_a / (\mu_l D_p / \gamma) \sim \phi_s^{3/2} h / \kappa^{-1}$. On s'attendrait à ce que τ dépende de la taille des ouvertures et de la géométrie de la structure avoisinante. Pour terminer, la mousse de géopolymère représentée sur la Figure 5-7 correspond à la taille de pore $D_p \sim 600 \mu\text{m}$ et la fraction solide $\phi_s \sim 0,70$. Par ailleurs, les images ont été prises à la hauteur de $h \sim 1 \text{ cm}$. A partir de l'Eq. 5-7, nous calculons un temps de pause $\tau_a \sim 0,65 \text{ s}$. D'autre part, la longueur moyenne des paliers observée

sur l'image est proche de $\sim 0,55s$. Les valeurs prédite et mesurée sont donc proches, ce qui souligne la pertinence du temps τ_a introduit dans notre description de l'ascension capillaire. Il serait intéressant de réaliser une étude sur le passage de l'interface liquide-air à l'échelle d'une seule ouverture pour éclaircir la dépendance au temps τ_a .

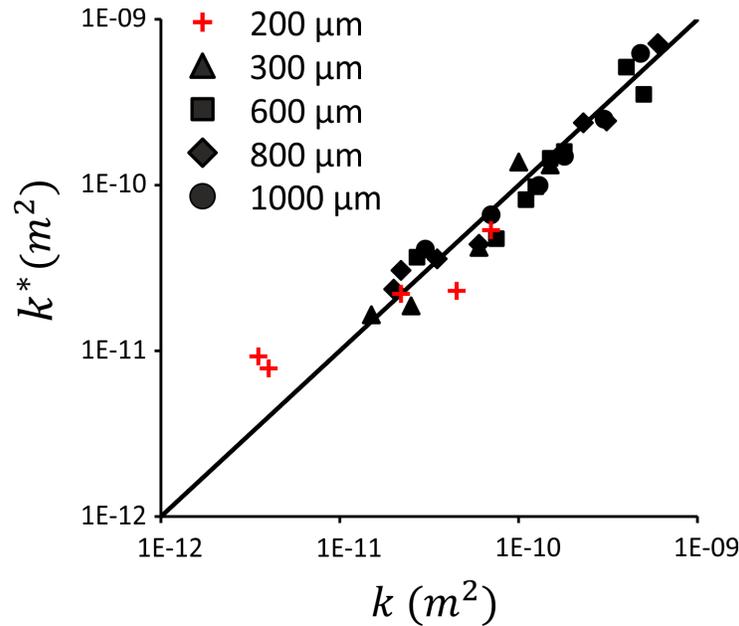


Figure 5-9 : Valeurs de perméabilité données par l'Eq. 5-8 en fonction de la perméabilité déduite des expériences d'imbibition. Les valeurs de k_D dans l'équation Eq. 5-8 sont donné par l'Eq. 4-6. Les valeurs de la différence de pression capillaire ΔP_c sont présentés sur la Figure 5-3 et $f = a(D_p/\kappa^{-1})\phi_s^{3/2}$ avec $a = 34 \cdot 10^3$. Chaque symbole correspond à une taille de pores donnée comme indiqué sur la figure.

5.5. Conclusion :

Des expériences d'imbibition verticale ont été effectuées sur des mousses de géopolymère à taille de pores et fraction volumique solide contrôlées. La mesure des hauteurs de saturation a permis de déterminer de pression capillaire dans les structures de mousse, montrant des valeurs inversement proportionnelles à la taille des pores. Par ailleurs, la pression capillaire diminue aussi en fonction de la fraction volumique solide de la mousse. Ceci a été expliqué par l'évolution de la géométrie des pores, d'une forme sphérique pour les porosités proches de 60% à des surfaces de pores plus ouvertes pour les porosités plus grandes. Les données expérimentales s'ajustent au modèle théorique considérant l'équilibre statique du liquide dans un pore d'une mousse de Kelvin (CC).

La vitesse d'ascension mesurée est compatible avec la théorie de Washburn, mais elle est plus petite d'un ordre de grandeur à la valeur prédite, lorsque la perméabilité de Darcy est utilisée. Cet écart a été attribué à un temps de « pause » que prend l'interface liquide-air aux connexions entre les pores. Une étude dédiée devrait être menée à l'échelle d'un pore afin de clarifier cet effet. Ici, nous avons utilisé une approche phénoménologique pour déduire ce temps de pause à partir de nos données d'imbibition. Une expression empirique de ce temps a été proposée. En la combinant aux expressions de la perméabilité de Darcy et de pression capillaire, on peut estimer les vitesses d'imbibition dans les mousses solides.

Chapitre 6

6. Acoustique de mousses monodisperses à porosité ouverte:

6.1. Introduction :

Les mousses solides sont des matériaux caractérisés par une faible densité et une grande surface spécifique, ce qui leur confère des propriétés structurales, thermiques et acoustiques [137] recherchées dans plusieurs domaines d'application. Les matériaux absorbants acoustiquement sont utilisés dans des applications de réduction du bruit dans les véhicules, les systèmes de ventilation et les bâtiments. La conception des structures légères a pour objectif de trouver un compromis entre les propriétés structurales du matériau, ses propriétés de transfert thermique et ses performances acoustiques. De plus, la méthode de conception doit répondre aux exigences industrielles en termes de production à grande échelle. Si on peut prédire des propriétés physiques des matériaux poreux en connaissant leurs morphologies, il sera possible de déterminer les microstructures permettant d'obtenir des performances optimales. Les mousses à morphologie contrôlées, comme celle obtenue en milli-fluidique, constituent des systèmes modèles qui permettent d'étudier les relations entre la microstructure et les propriétés physiques. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons plus spécifiquement aux propriétés acoustiques des mousses.

La recherche de mousses aux propriétés acoustiques optimales peut être menée en suivant diverses stratégies. On peut simplement chercher à produire un vaste ensemble de mousses et à déterminer les conditions de production permettant d'obtenir les performances recherchées. Ainsi, Delany et Bazley [138] ont développé un modèle basé sur la résistivité à l'air qui prédit efficacement l'absorption acoustique de mousses métalliques, en s'appuyant sur des analyses de matériaux fibreux. Une autre approche consiste à déterminer la relation entre la microstructure de la mousse (imposée par la taille des pores et la fraction de gaz) et ses propriétés acoustiques (densité effective et module de compressibilité effectif), puis à calculer la microstructure idéale par une approche inverse. Ce type d'approche nécessite une modélisation complète des propriétés acoustiques à partir de paramètres dépendant de la microstructure. Dans le cas de matériaux poreux à squelette rigide, des modèles de densité effective et de module de compressibilité effectif ont été proposés. Johnson et al. (1987) ont proposé un modèle semi-phénoménologique de densité effective basé sur deux solutions exactes en régimes asymptotiques basse fréquence (régime visqueux, partie imaginaire de la densité effective liée à la perméabilité) et haute fréquence (régime inertiel). Par la suite, Champoux et Allard (1991) puis Lafarge et al. (1997) proposèrent un modèle de module de compressibilité effectif basé lui-même sur deux limites

asymptotiques basse fréquence (régime isotherme) et haute fréquence (régime adiabatique). La combinaison de ces différents travaux aboutit à la formation d'un modèle acoustique complet nommé modèle JCAL. Même si d'autres modèles ont été proposés afin de corriger certaines erreurs dans les comportements asymptotiques (notamment en apportant une correction sur la partie réelle de la densité effective en basse fréquence du modèle de Johnson et al.), le modèle JCAL est couramment utilisé. Le succès de ce modèle provient du fait qu'il est basé sur des paramètres mesurables à l'aide de méthodes acoustiques (Panneton et Olny, 2006 et Olny et Panneton, 2008) ou calculables à l'aide de méthodes numériques (Chevillotte et al. [139], Trinh et al. [8]).

Dans ce chapitre, après avoir présenté les matériaux étudiés et les méthodes acoustiques utilisées, nous nous intéresserons plus spécifiquement à l'influence des paramètres de préparation des mousses (taille des pores et fraction de gaz) sur l'absorption acoustique sous incidence normale. Ce paramètre acoustique est utilisé pour caractériser la capacité d'un matériau à ne pas réfléchir l'énergie acoustique d'une onde sonore incidente lorsque celui-ci est placé à la surface d'une paroi (une partie de l'énergie acoustique pénétrant dans le matériau étant dissipée par des mécanismes de dissipation visqueuse ou de diffusion de chaleur). Il est utilisé lorsque l'on s'intéresse à contrôler l'acoustique d'une pièce dans le bâtiment (contrôle des réverbérations). Nous illustrerons ainsi la première approche de recherche de matériau aux performances optimales. Dans un second temps, nous présenterons plus en détail le modèle JCAL et utiliserons les mesures acoustiques afin de déterminer les relations entre les paramètres du modèle JCAL et les paramètres de préparation de nos mousses (taille des pores et fraction de gaz).

6.2. Matériau et méthode :

6.2.1. Matériau :

Des échantillons cylindriques de mousses de géopolymère à morphologie contrôlée, de diamètre 39,7 mm et de hauteur 20 mm ont été fabriqués selon la méthode et le dispositif expérimental décrits dans la section 2.3.2. Les tailles des pores D_p varient de ~ 200 à $1000\mu\text{m}$ et la fraction solide ϕ_s de 0,38 à 0,07. Le moule utilisé est un cylindre creux en PVC de diamètre intérieur 39,7mm et de hauteur 20 mm, recouvert de deux cylindres pleins en PVC de hauteur plus faible servant de couvercles. Après le remplissage du moule, la surface est raclée (doucement) puis recouverte d'un film de paraffine dans l'objectif d'obtenir un échantillon à surface plane.

La taille des pores a été caractérisée sur quelques échantillons par microscopie optique, comme expliqué dans la section 2.6.3.

6.2.2. Mesures de perméabilité :

Des mesures de perméabilité ont été effectuées sur cette série d'échantillons avec la même méthode expliquée dans la section 4.2.3. De la relation entre la différence de pression mesurée de part et d'autre de l'échantillon et le débit de gaz imposée, la perméabilité statique (ou de Darcy), ici nommée k_0 , est calculée sur la partie linéaire. Les résultats sont tracés sur la Figure 6-1.

La perméabilité statique k_0 est inversement proportionnelle à la résistivité σ comme le montre l'expression suivante, où $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$ est la viscosité dynamique du fluide :

$$k_0 = \frac{\eta}{\sigma} \quad \text{Eq. 6-1}$$

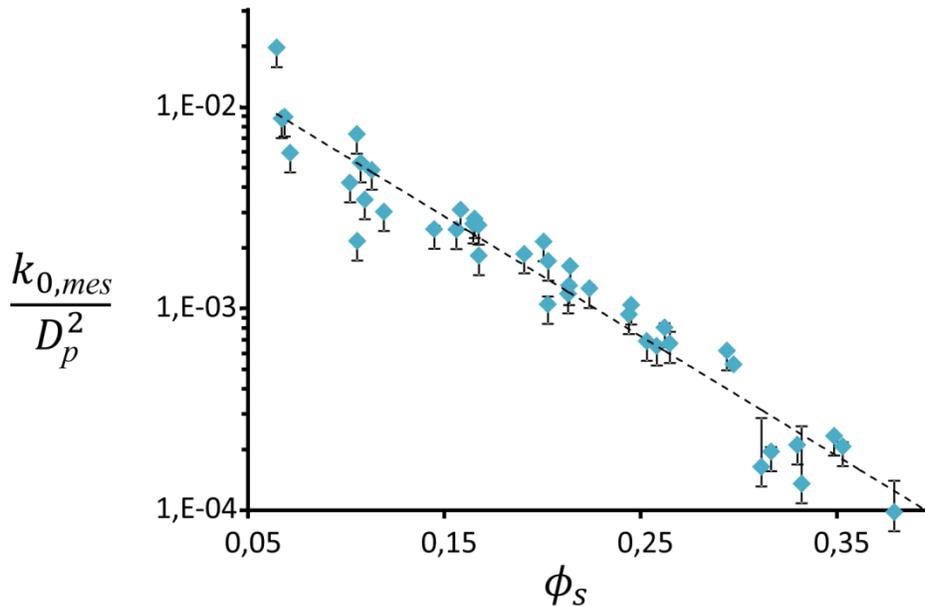


Figure 6-1 : la perméabilité à l'air adimensionnée par D_p^2 pour des échantillons de mousses de géopolymère de hauteur ~20 mm et de diamètre ~40 mm, mesurée au perméamètre illustré dans la Figure 4-2 . Le trait discontinu correspond à $k_{0,mes}/D_p^2 = 0,022 \exp(-13,68 \phi_s)$. Les tailles de pores varient de ~ 200 à 1000 μ m et la fraction solide ϕ_s de 0,38 à 0,07.

6.2.3. Mesures acoustiques :

6.2.3.1. Principe de la mesure :

La mesure par un tube à impédance consiste à disposer un échantillon dans un tube servant de guide d'onde pour une onde plane générée par une source sonore disposée à une des extrémités du tube, l'autre extrémité étant fermée. Les mesures acoustiques sont réalisées à l'aide de microphones disposés sur le tube. Plusieurs conditions doivent être respectées afin d'avoir une onde plane : (1) longueur de tube suffisante entre les premiers microphones et la cavité contenant la source, (2) diamètre du tube au moins deux fois plus petit que la longueur d'onde de la fréquence la plus haute utilisée.

Il existe plusieurs techniques de mesures acoustiques à l'aide d'un tube à impédance comme l'illustre la Figure 6-2. Nous nous intéressons à la mesure à trois microphones avec une terminaison rigide qui permet une caractérisation complète des propriétés du matériau (densité effective et module effectif). Cette méthode est limitée aux matériaux homogènes et isotropes (dont les propriétés sont indépendantes de la direction). Elle a été initialement développée par Iwase et al. [140], puis améliorée par Salissou et al. [141]. La Figure 6-3 en montre un exemple. Le calcul des fonctions de transfert de part et d'autre de l'échantillon se fait à partir des pressions mesurées au niveau des microphones :

$$H_{ij} = p_i/p_j \quad \text{Eq. 6-2}$$

où p_i et p_j sont les pressions aux microphones i et j respectivement. Cette fonction est complexe et dépend de la fréquence. Des fonctions de transfert, on obtient l'impédance caractéristique Z_c du matériau et son nombre d'onde k_c , qui sont aussi des nombres complexes :

$$k_c = \frac{1}{h} \cos^{-1} \left(\frac{1 + R}{e^{jk_0L} + R e^{-jk_0L}} H_{23} \right) \quad \text{Eq. 6-3}$$

$$Z_c = Z_0 \frac{H_{12} \sin(k_a L) - \sin(k_a(L + d_{12}))}{H_{12} \cos(k_a L) - \cos(k_a(L + d_{12}))} \tan(k_a h) \quad \text{Eq. 6-4}$$

où h est l'épaisseur de l'échantillon, L la distance entre le micro 2 et la surface d'incidence de l'échantillon, d_{12} la distance entre les microphones 1 et 2, k_a le nombre d'onde réel dans l'air, Z_0 est l'impédance caractéristique de l'air, et R le coefficient de réflexion complexe de l'échantillon.

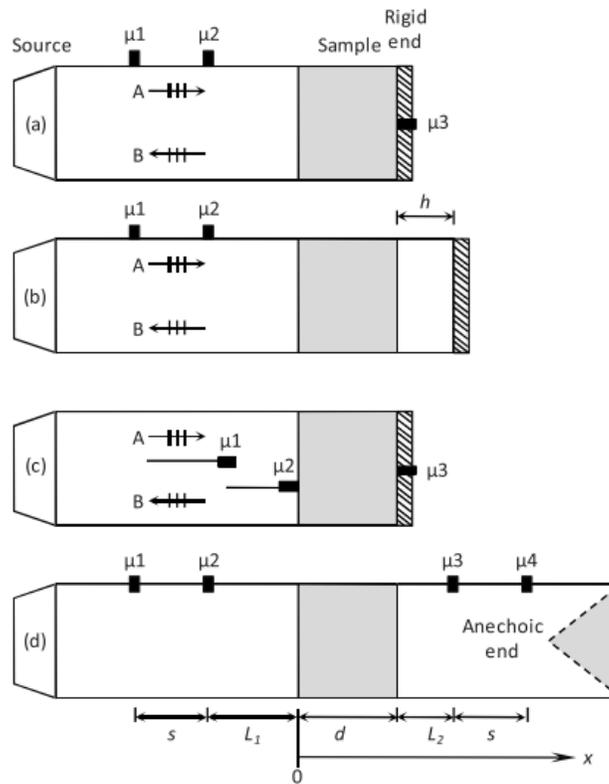


Figure 6-2 : figure tirée de Salissou et al. [141] qui représente différents types de tubes à impédance : (a) dispositif standard de tube à impédance avec un troisième microphone placé au niveau de la terminaison rigide. [142](b) dispositif de tube à impédance par Utsuno et al. [143]. (c) dispositif de Iwase et al. [140], et (d) tube de perte de transmission par Song et Bolton[144].

Si le matériau est homogène (à l'échelle de la longueur d'onde) et immobile (terminaison rigide), seule une onde compressive se propage dans le milieu [145]. Dans ce cas, le milieu poreux est vu comme un fluide équivalent caractérisé par une densité dynamique équivalente ρ_{eq} et un module de compressibilité équivalent K_{eq} . Ces deux paramètres équivalents sont utilisés aussi dans la théorie de Biot [146], [147] pour rendre compte des interactions visco-inertielle et élastiques entre l'air et le squelette dans des agrégats poro-élastiques. Le module de compressibilité équivalent K_{eq} et la densité équivalente ρ_{eq} du matériau testé sont liés à l'impédance et au nombre d'onde par les relations suivantes :

$$Z_c = \sqrt{K_{eq} \rho_{eq}} \quad \text{Eq. 6-5}$$

et :

$$k_c = \omega \sqrt{\frac{\rho_{eq}}{K_{eq}}} \quad \text{Eq. 6-6}$$

où ω est la fréquence angulaire : $\omega = 2\pi f$. La densité dynamique effective $\tilde{\rho}$ et le module de compressibilité effectif \tilde{K} de la phase fluide (air) ne peuvent pas être mesurés directement, ils sont liés aux paramètres équivalents par :

$$K_{eq} = \frac{\tilde{K}}{\phi_g} \quad \text{et} \quad \rho_{eq} = \frac{\tilde{\rho}}{\phi_g} \quad \text{Eq. 6-7}$$

Finalement, le coefficient d'absorption sous incidence normale $\alpha_{IN}(\omega)$ est estimé par :

$$\alpha_{IN}(\omega) = 1 - \left| \frac{Z_s(\omega) - Z_0}{Z_s(\omega) + Z_0} \right|^2 \quad \text{Eq. 6-8}$$

où $Z_s(\omega) = -j \frac{Z_c(\omega)}{\phi_g} \cot [k_c(\omega)h]$ est l'impédance de surface du matériau.

6.2.3.2. Dispositif expérimental :

Les mesures acoustiques ont été effectuées dans un tube à ondes à trois microphones fourni par la société Matelys©, de longueur 1 m et de diamètre intérieur de 40 mm [141], avec une terminaison rigide. Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 6-3. La distance entre les microphones 1 et 2 est $d_{12} = 35 \text{ mm}$ et entre les micros 1 et 3 est $d_{13} = 116 \text{ mm}$. Le haut-parleur génère un bruit aléatoire de large bande de fréquences allant de 4 à 4500 Hz avec un pas de 4Hz.

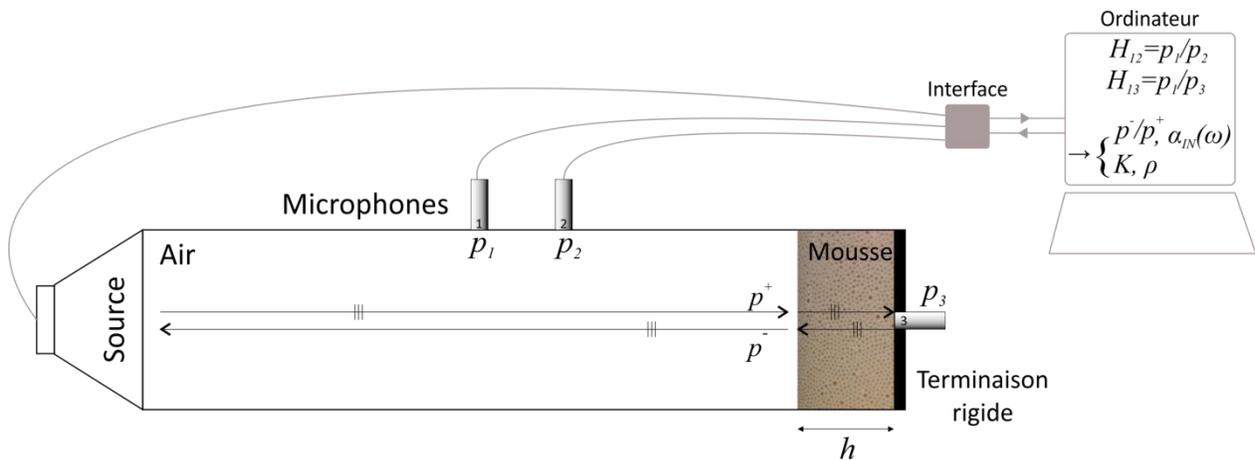


Figure 6-3 : Dispositif expérimental de la méthode du tube à ondes à 3 microphones et à terminaison rigide. Un bruit aléatoire de large bande de fréquence (25 à 4500 Hz) est émis par la source vers l'échantillon. L'onde sonore est partiellement réfléchi à la surface de l'échantillon.

6.3. L'absorption acoustique :

Le coefficient d'absorption sous incidence normale $\alpha_{IN}(\omega)$ renseigne sur la fraction de l'énergie du son incident qui est absorbée dans le matériau (et n'est pas renvoyée dans la direction opposée à l'onde incidente). C'est une grandeur réelle comprise entre 0 et 1 qui est reliée au coefficient de réflexion de l'énergie acoustique R par la relation suivante : $\alpha_{IN}(\omega) = 1 - |R|^2$. Le coefficient d'absorption est une grandeur largement utilisée dans le traitement acoustique des bâtiments, par exemple pour traiter les réverbérations se produisant à l'intérieur d'une pièce.

6.3.1. Effet de l'épaisseur de l'échantillon :

Le coefficient d'absorption sous incidence normale $\alpha_{IN}(\omega)$ est une caractéristique non intrinsèque du matériau poreux. En effet, il dépend de l'épaisseur de l'échantillon comme le montre la Figure 6-4 qui présente le coefficient d'absorption en fonction de la fréquence $f = 2\pi\omega$, pour un échantillon à taille de pore $D_p \approx 1000\mu m$ et de fraction solide $\phi_s \approx 0,70$, dont l'épaisseur a été réduite plusieurs fois avant chaque mesure. On constate que la courbe présente un maximum et que la fréquence associée dépend de l'épaisseur alors que la valeur maximale du coefficient d'absorption n'en dépend pas. La fréquence associée à la valeur maximale du coefficient d'absorption correspond à la fréquence de résonance du mode de vibration en quart d'onde. A cette fréquence, l'épaisseur de l'échantillon h est égale au quart de l'onde $\lambda = v_\varphi/f$, où v_φ est la vitesse de phase de l'onde. Ainsi, la fréquence de résonance est égale à :

$$f_r = v_\varphi / 4h \quad \text{Eq. 6-9}$$

En considérant une vitesse de l'ordre de 300 m/s, on trouve pour $h = 25\text{mm}$, une fréquence de résonance égale à 3000Hz.

De ce fait, la fréquence de résonance dépend de l'épaisseur de l'échantillon et aussi de la vitesse de propagation de l'onde qui est affectée par la morphologie de la porosité.

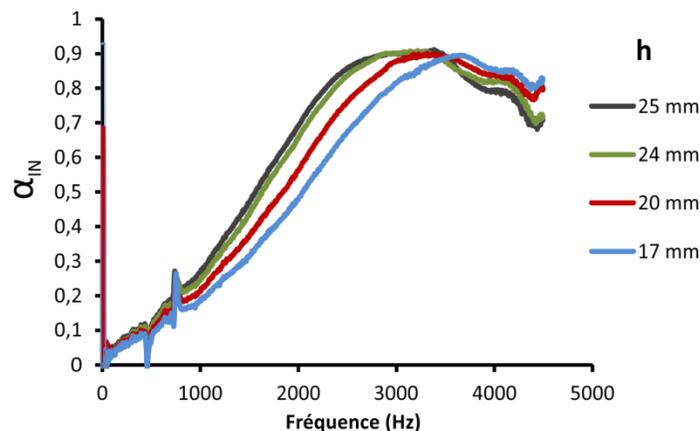


Figure 6-4 : Coefficient d'absorption sous incidence normale en fonction de la fréquence f pour des épaisseurs différentes d'un échantillon de mousse de géopolymère de taille de pore $D_p \approx 1000 \mu m$ et de fraction solide $\phi_s \approx 0,70$.

6.3.2. Effet de la fraction solide :

La Figure 6-5 présente l'effet de la fraction solide sur le coefficient d'absorption α_{IN} en fonction de la fréquence f , pour une taille de pores fixée à $D_p \approx 600 \mu m$ ou $200 \mu m$, et à une épaisseur fixe. En ce qui concerne $D_p \approx 600 \mu m$, on remarque que la valeur maximale du coefficient d'absorption augmente en allant de ϕ_s égale à 0,44 à 0,15 puis diminue quand ϕ_s passe de 0,15 à 0,08. Il existe donc une fraction solide optimale, à taille de pore fixée, où l'absorption est maximale, ici elle est de $\sim 0,15$. Le coefficient d'absorption est presque égal à 1 pour la fréquence ~ 3000 Hz. L'absorption acoustique dépend donc de la porosité et de la taille des ouvertures entre les pores. Aux petites fractions solides, les ouvertures entre les pores sont grandes et les ondes sonores peuvent se propager dans le matériau sans pertes d'énergie, et être réfléchi au niveau de la terminaison rigide du tube à impédance. Tandis que pour les fractions solides élevées, les ondes sonores pénètrent difficilement dans les pores et la plupart de l'énergie incidente est réfléchi au lieu d'être absorbée par la structure poreuse.

La variation de la fraction solide a aussi une influence sur la fréquence de résonance f_r en quart d'onde. En effet, la valeur de f_r augmente quand la fraction solide diminue. Puisque l'épaisseur de l'échantillon est fixe, on déduit que la vitesse de la propagation d'onde est plus grande quand la fraction solide diminue, i.e. quand les ouvertures entre les pores sont plus grandes. La vitesse de la propagation d'onde s'exprime en fonction de la partie réelle du nombre d'onde :

$$v_\varphi = \frac{2\pi f}{\Re(k_c)} \quad \text{Eq. 6-10}$$

où $\Re(x)$ est la partie réelle du nombre x . La vitesse de phase a été calculée pour les deux échantillons à $D_p \approx 600 \mu m$, et à $\phi_s = 0,10$ et $\phi_s = 0,23$ (voir la Figure 6-7). On voit bien que quand la fréquence de résonance est élevée, cela correspond à une plus grande vitesse de phase.

On remarque que le pic de résonance, pour les échantillons à $D_p \approx 200 \mu m$, a tendance à disparaître. La courbe présente un quasi-palier pour des fréquences situées entre 1000 et 4000 Hz

6.3.3. Effet de la taille des pores :

L'effet de la taille de pore est illustré sur la Figure 6-6, pour des échantillons à fraction solide fixée à $\phi_s \approx 0,20$ est de taille de pore allant de $500 \mu m$ à $1000 \mu m$. Dans cette gamme de

D_p , la valeur maximale du coefficient d'absorption α_{IN} augmente quand la taille de bulle diminue, et la fréquence associée se décale vers les valeurs les plus faibles. Ceci signifie que la vitesse de propagation de l'onde diminue quand on réduit la taille des pores. En utilisant l'Eq. 6-10, nous calculons la vitesse de phase pour deux échantillons à fraction solide fixée $\phi_s \approx 0,20$ et à $D_p \approx 1000 \mu m$ et $D_p \approx 500 \mu m$. Le résultat de ce calcul est tracé sur la Figure 6-7. L'augmentation de la fréquence de résonance correspond bien à une vitesse de phase plus grande. Cependant, en fixant la fraction solide, la taille des ouvertures augmente avec la taille des bulles. Si la taille des ouvertures est fixée, l'évolution de la taille des bulles ne change pas la valeur maximale de l'absorption, mais elle affecte la valeur de la fréquence de résonance en quart d'onde [148].

Par ailleurs, l'intervalle de fréquence où l'absorption est importante ($\alpha_{IN} \geq 0,7$) s'élargit quand la taille de pore diminue. Comme le montre la Figure 6-5, le coefficient d'absorption de l'échantillon à $D_p \approx 200 \mu m$ et $\phi_s \approx 0,10$ est élevé ($\alpha_{IN} \geq 0,8$) pour une large bande de fréquences allant de 800 à 4500 Hz. On s'attendrait à une absorption maximale (proche de 1) pour un échantillon moins dense et de taille de pore plus petite.

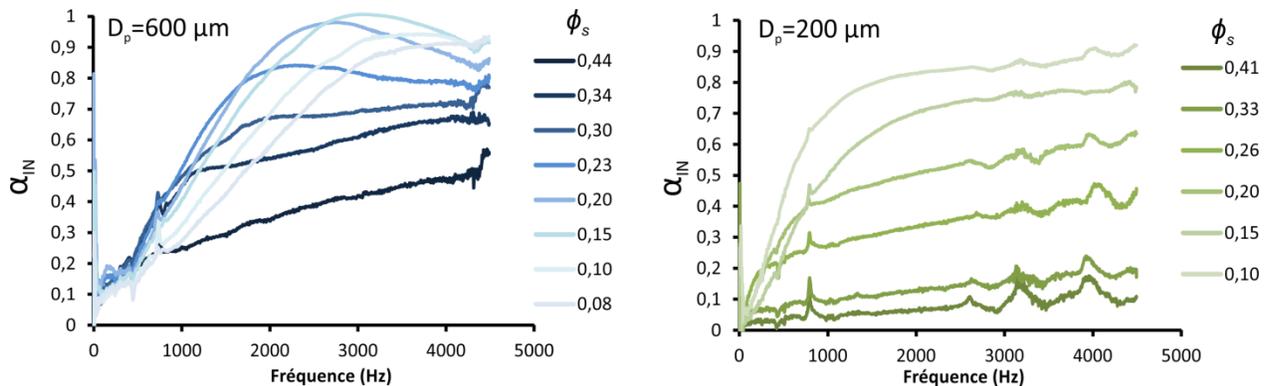


Figure 6-5 : Coefficient d'absorption sous incidence normale en fonction de la fréquence f , pour une taille de pore fixée $D_p \approx 600 \mu m$ à gauche et $D_p \approx 200 \mu m$ à droite, et ceci pour différentes fractions solides. Epaisseur de ~ 20 mm et terminaison rigide.

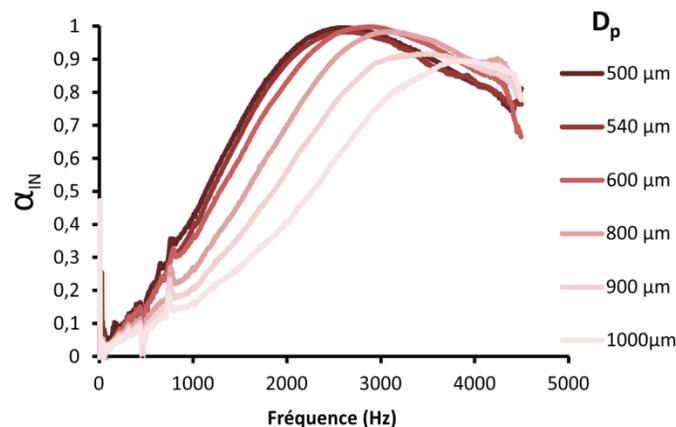


Figure 6-6 : Coefficient d'absorption sous incidence normale en fonction de la fréquence f , pour une fraction solide fixée $\phi_s \approx 0,20$ et pour différentes tailles de bulles. Epaisseur de ~ 20 mm et terminaison rigide.

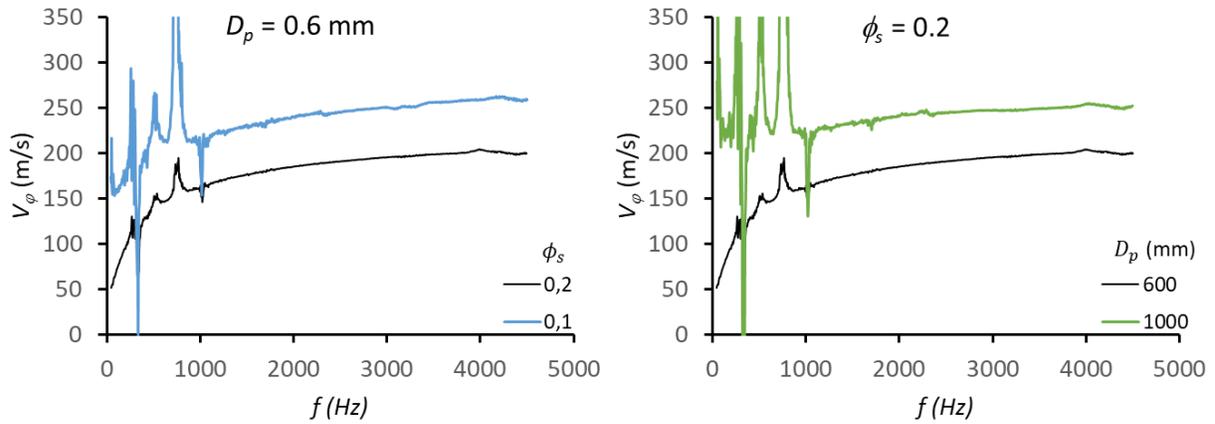


Figure 6-7 : vitesse de phase en fonction de la fréquence. A gauche, pour une taille de pores fixe $D_p \approx 600\mu\text{m}$, et à droite pour une fraction solide fixe $\phi_s \approx 0,20$.

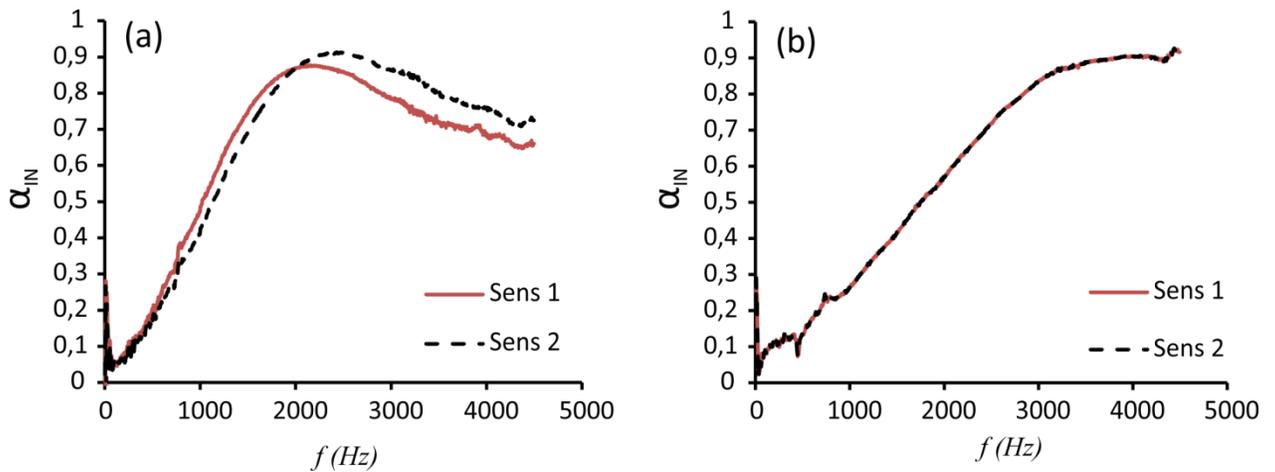


Figure 6-8 : évolution du coefficient d'absorption sous incidence normale en fonction de la fréquence pour deux configurations : dans le sens 1, la face supérieure de l'échantillon fait face au fond rigide, et le sens 2 correspond au sens inverse. (a) Dans le cas de non superposition pour un échantillon à $\phi_g \approx 0,75$ et $D_p \approx 600\mu\text{m}$. (b) dans le cas de superposition parfaite pour un échantillon à $\phi_g \approx 0,93$ et $D_p \approx 600\mu\text{m}$.

6.3.4. Homogénéité des échantillons :

Les mesures acoustiques au tube à impédance ont été effectuées en plaçant l'échantillon dans le tube selon deux configurations. Dans la première, la face supérieure de l'échantillon au moment de la préparation de l'échantillon est placée contre le fond rigide du tube, et dans la

seconde il s'agit du sens inverse. La face inférieure de l'échantillon correspond à celle où le matériau géopolymère s'accumule sous effet de la gravité s'il y a drainage. Comme expliqué plus tôt, tous les échantillons testés ont été fabriqués avec des paramètres de taille de bulles de concentration en métakaolin et de fraction de gaz qui n'auraient pas dû permettre le drainage des échantillons. Cependant, les mesures acoustiques ont montré que les courbes du coefficient d'absorption sous incidence normale dans les deux configurations ne se superposent pas toujours parfaitement, révélant l'inhomogénéité de quelques échantillons. Ce manque de symétrie dans le comportement des échantillons a été relevé pour les échantillons les plus denses ($\phi_g \approx 0,75 - 0,65$). Dans les cas les plus marqués, l'observation visuelle confirmait l'observation des mesures acoustiques. Comme nous avons montré dans le chapitre 2 que le drainage est impossible dans les gammes étudiées des paramètres de contrôle, nous suspectons qu'il y eut une interaction non avantageuse entre les moules en PVC ou les films de paraffine et la mousse de géopolymère, qui a déstabilisé la mousse à l'interface causant un léger drainage.

6.4. Modèle Johnson-Champoux-Allard-Lafarge (JCAL) :

Considérons un matériau isotrope à porosité ouverte. Si la vibration de son squelette solide est négligeable, les ondes sonores ne se propagent que dans le fluide saturant (air). Dans ce cas, le milieu poreux est vu comme un fluide équivalent caractérisé par une densité dynamique équivalente ρ_{eq} et un module de compressibilité équivalent K_{eq} . Ces paramètres sont des nombres complexes qui dépendent de la fréquence angulaire ω . En se propageant dans ce milieu poreux immobile, les ondes sonores sont atténuées par des mécanismes de dissipation visqueuse et thermique. La densité dynamique dépend des pertes visqueuses et le module de compressibilité dynamique des pertes thermiques. Différents modèles se sont intéressés à la prédiction de ces deux caractéristiques à partir des paramètres macroscopiques du matériau. La description analytique complète de la propagation du son dans un milieu poreux n'est possible que dans des matériaux poreux idéalisés (pores assimilés à des tubes droits). Pour les matériaux poreux, seules les limites asymptotiques basses fréquences et hautes fréquences peuvent avoir un modèle théorique exacte. La construction de l'ensemble du comportement dynamique de la densité effective ou du module de compressibilité dynamique est faite par des modèles dits semi-phénoménologiques (tel de que le modèle JCAL). Ces modèles consistent à utiliser les formes des équations établies dans les matériaux poreux idéalisés pour les étendre aux autres matériaux. Le modèle de Johnson et al.[149] s'intéresse à la dissipation visqueuse de l'énergie acoustique et permet de décrire la densité dynamique du fluide dans le matériau poreux. Il introduit quatre

paramètres : la porosité, la perméabilité k_0 , la tortuosité α_∞ et la longueur visqueuse caractéristique du milieu poreux Λ . Le modèle de Wilson [150] n'utilise que deux paramètres pour décrire la densité dynamique et le module de compressibilité dynamique, en simulant les diffusions visqueuses dans les pores à des phénomènes de relaxation. Il a été développé pour s'ajuster au comportement dans les fréquences moyennes. Le modèle de Champoux-Allard[151] décrit les effets de dissipation thermiques sur le module de compressibilité en introduisant un nouveau paramètre au modèle de Johnson, la longueur caractéristique thermique Λ' . Lafarge et al.[152] a amélioré le dernier modèle en introduisant la perméabilité thermique statique k'_0 .

6.4.1. Présentation du modèle :

Nous allons maintenant décrire plus en détails le modèle semi-phénoménologique de Johnson-Champoux-Allard-Lafarge (JCAL) [153]. L'intérêt de ce modèle repose sur le fait que ces paramètres peuvent être mesurés par diverses méthodes dont des mesures acoustiques (cf 6.4.2). Ce modèle donne une description simple mais robuste de la modélisation des paramètres visco-thermiques dynamiques par des paramètres macroscopiques, notamment la fraction volumique d'air (la porosité) ϕ_g , la résistivité statique $\sigma(= \eta/k_0)$, la limite en hautes fréquences de la tortuosité α_∞ , la longueur caractéristique visqueuse Λ , la longueur caractéristique thermique Λ' et la perméabilité thermique statique k'_0 . Nous allons faire une rapide présentation de quelques-uns de ces paramètres pour ensuite présenter les équations du modèle JCAL.

6.4.1.1. La tortuosité :

La limite en hautes fréquences de la tortuosité α_∞ a été bien définie par Johnson et al. [149]. Quand un squelette poreux est saturé par un fluide idéal non visqueux, la densité effective du fluide est donnée par :

$$\tilde{\rho} = \alpha_\infty \rho_0 \quad \text{Eq. 6-11}$$

L'augmentation apparente de la densité est expliquée comme suit. On considère un écoulement de fluide non visqueux. Soit $v_m(M)$ la vitesse microscopique à M . La vitesse macroscopique $v(M_0)$ est obtenue en moyennant $v_m(M)$ sur un élément de volume représentatif autour de M_0 :

$$v(M_0) = \langle v_m(M) \rangle_V \quad \text{Eq. 6-12}$$

La tortuosité est définie par la relation :

$$\alpha_{\infty} = \langle v_m^2(M) \rangle_V / v^2(M_0) \quad \text{Eq. 6-13}$$

Tant que la vitesse macroscopique est considérée, le fluide non visqueux doit être remplacé par un fluide de densité $\alpha_{\infty}\rho_0$. La valeur de la tortuosité est une propriété intrinsèque au milieu poreux qui dépend de la géométrie microscopique. Si le fluide saturant est visqueux, sa densité effective doit tendre vers $\alpha_{\infty}\rho_0$, quand les effets visqueux deviennent négligeables ce qui se produit dans un régime de hautes fréquences (l'épaisseur de la couche limite visqueuse devient beaucoup plus petite que la taille des pores).

6.4.1.2. La longueur caractéristique visqueuse :

Johnson et al. [154] ont introduit la longueur caractéristique visqueuse Λ pour remplacer le rayon hydraulique dans les milieux poreux à pores cylindriques. Elle est définie par :

$$\frac{2}{\Lambda} = \frac{\int_A v_i^2(r_w) dA}{\int_V v_i^2(r) dV} \quad \text{Eq. 6-14}$$

Pour l'écoulement d'un fluide non visqueux dans un milieu poreux, $v_i(r_w)$ est la vitesse du fluide à la surface du pore, et l'intégrale au numérateur se fait sur la surface du pore A dans le volume élémentaire représentatif. La vitesse $v_i(r)$ est la vitesse à l'intérieur des pores, et l'intégrale au dénominateur se fait sur le volume V du pore. Le paramètre Λ ainsi donné ne dépend que de la géométrie du squelette. Avec le facteur 2, Λ est égal au rayon hydraulique pour des pores cylindriques identiques.

6.4.1.3. La longueur caractéristique thermique :

Champoux et Allard [151] ont montré que le comportement du module de compressibilité dynamique \tilde{K} en hautes fréquences peut être caractérisé par une deuxième longueur notée Λ' , donnée par :

$$\frac{2}{\Lambda'} = \frac{\int_A dA}{\int_V dV} \quad \text{Eq. 6-15}$$

L'intégrale au numérateur est fait sur la surface du pore A dans le volume représentatif élémentaire, et l'intégrale au dénominateur est effectuée que le volume V du pore. Cette expression ressemble à l'Eq. 6-14, sauf qu'il n'y a pas de pondération par les vitesses au carré. Il s'agit donc d'un paramètre purement géométrique. Dans le cas de pores cylindriques identiques, $\Lambda' = \Lambda = \bar{r}$, où \bar{r} est le rayon hydraulique.

6.4.1.4. Expression des paramètres visco-thermiques dynamiques par le modèle JCAL :

Selon le modèle JCAL, la densité dynamique équivalente ρ_{eq} s'écrit :

$$\rho_{eq} = \frac{\tilde{\rho}}{\phi_g} = \left(\frac{\rho_0 \alpha_\infty}{\phi_g} + \frac{\sigma}{\omega} G_I \right) - j \frac{\sigma}{\omega} G_R \quad \text{Eq. 6-16}$$

Avec

$$G_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{M\bar{\omega}}{2}\right)^2}} \quad \text{et} \quad G_I = \frac{M\bar{\omega}}{4G_R} \quad \text{Eq. 6-17}$$

M est le facteur de forme du pore adimensionnel et $\bar{\omega} = \omega/\omega_v$ est la fréquence réduite où ω et ω_v sont respectivement la fréquence angulaire et la fréquence caractéristique visqueuse. M et ω_v sont liés aux propriétés du fluide saturant et aux paramètres du milieu poreux par :

$$M = \frac{8\alpha_\infty\eta}{\phi_g\sigma\Lambda^2} \quad \text{et} \quad \omega_v = \frac{\phi_g\sigma}{\alpha_\infty\rho_0} \quad \text{Eq. 6-18}$$

où ρ_0 est la densité de l'air et η sa viscosité dynamique.

Le module de compressibilité dynamique équivalent K_{eq} s'écrit :

$$K_{eq} = \frac{\tilde{K}}{\phi_g} = \frac{\nu P_0 / \phi_g}{\nu - (\nu - 1) \left[1 - j \frac{\omega_{tL}}{\omega} G_L \right]^{-1}} \quad \text{Eq. 6-19}$$

Avec

$$G_L = \left(1 + j \frac{M'}{2} \frac{\omega}{\omega_{tL}} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 6-20}$$

M' est le facteur de forme thermique, et ω_{tL} est la fréquence caractéristique thermique, tels que :

$$M' = \frac{8K'_0}{\phi_g \Lambda'^2} \quad \text{et} \quad \omega_{tL} = \frac{\phi_g c}{K'_0 \rho_0 C_p} \quad \text{Eq. 6-21}$$

où νP_0 est la compressibilité de l'air, c la conductivité thermique, C_p la capacité thermique isobare, ν le ratio de la chaleur spécifique et P_0 la pression atmosphérique. Les paramètres α_∞ et Λ sont relatifs aux effets visco-inertiels, les paramètres K'_0 et Λ' aux effets thermiques, et les paramètres ϕ_g et σ interviennent dans les deux modes de dissipation. Le modèle JCAL permet des meilleures prédictions des paramètres acoustiques pour des formes de pores arbitraires comparativement à d'autres modèles [153].

6.4.2. Résolution du problème inverse :

Traditionnellement, des modèles des propriétés acoustiques ont été développés dans le but de prédire la propagation du son dans les milieux poreux, par exemple les matériaux dédiés à la réduction du bruit dans les bâtiments. Cependant, il existe des domaines d'ingénierie où les propriétés acoustiques du milieu poreux ont peu d'intérêt, contrairement à la relation entre ces propriétés acoustiques et la morphologie du squelette solide. En effet, dans des domaines comme le stockage d'énergie, la filtration et l'ingénierie chimique, des paramètres comme la porosité, la tortuosité ou la surface spécifique sont d'un grand intérêt. C'est pour cela que plusieurs auteurs [155], ont étudié le problème inverse pour déterminer les caractéristiques morphologiques d'un matériau à partir de ses paramètres acoustiques.

Panneton et Olny [156], [157] ont proposé une méthode analytique pour estimer les propriétés de transport des matériaux poreux (σ ou k_0 , α_∞ , Λ , Λ' et k'_0) en connaissant la densité équivalente et le module de compressibilité équivalent ρ_{eq} et K_{eq} . Cette méthode s'appuie sur le modèle semi-empirique de Johnson-Champoux-Allard-Larfarge (JCAL) et nécessite de connaître la porosité ϕ_g et la résistivité σ . Nous rappelons que la résistivité σ est liée à la perméabilité de Darcy par l'Eq. 6-1. La méthode consiste à inverser le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} \rho_{eq} &= \tilde{A} + j\tilde{B} \\ K_{eq} &= \tilde{C} + j\tilde{D} \end{aligned} \quad \text{Eq. 6-22}$$

La résolution de ce système d'équations selon Panneton et Olny, en connaissant σ et ϕ_g , donne :

$$\alpha_\infty = \frac{\phi_g}{\rho_0} \left(\Re(\rho_{eq}) - \sqrt{[\Im(\rho_{eq})]^2 - \frac{\sigma^2}{\omega^2}} \right) \quad \text{Eq. 6-23}$$

$$\Lambda = \frac{\alpha_\infty}{\phi_g} \sqrt{\frac{2\eta\rho_0}{\omega\Im(\rho_{eq})} \left[\frac{\alpha_\infty\rho_0}{\phi_g} - \Re(\rho_{eq}) \right]} \quad \text{Eq. 6-24}$$

$$\Lambda' = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{C_p\rho_0\omega} \left\{ -\Im \left(\left[\frac{\nu P_0 - \phi_g K_{eq}}{\nu P_0 - \nu \phi_g K_{eq}} \right]^2 \right) \right\}^{-1}} \quad \text{Eq. 6-25}$$

$$K'_0 = \frac{\phi_g \kappa}{C_p \rho_0 \omega} \left\{ -\Re \left(\left[\frac{\nu P_0 - \phi_g K_{eq}}{\nu P_0 - \nu \phi_g K_{eq}} \right]^2 \right) \right\}^{-1/2} \quad \text{Eq. 6-26}$$

Où $\Re(x)$ et $\Im(x)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire du nombre x . Les auteurs proposent aussi, dans le cas où la résistivité est inconnue, une méthode d'extrapolation qui permet de l'estimer à partir de la partie imaginaire de la densité dynamique équivalente (Eq. 6-16) par l'expression :

$$\sigma_{est} = \lim_{\omega \rightarrow 0} [\omega \times \Im(\rho_{eq})] \quad \text{Eq. 6-27}$$

Nous avons caractérisé les paramètres du modèle JCAL de nos échantillons à partir des équations Eq. 6-23, Eq. 6-24, Eq. 6-25 et Eq. 6-26. Nous avons estimé la résistivité en ajustant les paramètres gouvernant la partie imaginaire de la densité dynamique du modèle JCAL (Eq. 6-16, σ et M/ω_ν) afin de minimiser l'écart (au sens des moindres carrés) entre les mesures expérimentales et les valeurs théoriques.

6.4.3. Résultats de la caractérisation acoustique :

La perméabilité statique estimée à partir des mesures acoustiques $k_{0,est} = \eta/\sigma_{est}$, adimensionnée par D_p^2 est présentée sur la Figure 6-9a, en fonction de la fraction solide $\phi_s = 1 - \phi_g$, pour différentes tailles de bulles. La perméabilité estimée adimensionnée diminue avec la fraction solide, et suit la loi exponentielle :

$$k_{0,est}/D_p^2 = 0,016 \exp(-13,13 \phi_s) \quad \text{Eq. 6-28}$$

La perméabilité estimée est comparée à la perméabilité mesurée au perméamètre sur la Figure 6-10b. On remarque que les deux perméabilités sont à peu près égales.

Les résultats de la tortuosité α_∞ sont présentés sur la Figure 6-9b. On remarque que la tortuosité ne dépend pas de la taille des pores, et que tous les points tombent sur la même courbe de tendance représentée sur la Figure 6-9b en tirets noirs :

$$\alpha_\infty = 1 + 15,23 \phi_s^2 + 38,10 \phi_s^3 \quad \text{Eq. 6-29}$$

La tortuosité augmente en fonction de la fraction solide ϕ_s . Elle est à $\alpha_\infty \approx 1$ pour $\phi_s \approx 0,08$ et passe à $\alpha_\infty \approx 4,5$ pour $\phi_s \approx 0,35$. Quand la taille des ouvertures entre les pores est petite, le chemin pris par le fluide pour traverser l'échantillon est plus grand, ce qui revient à une tortuosité plus élevée.

Il existe une autre méthode pour mesurer la tortuosité, qui ne fonctionne que si le squelette du matériau poreux ne conduit pas l'électricité. Le matériau poreux est saturé par un fluide conducteur et mis entre deux électrodes, puis la tortuosité est déduite de la mesure de la résistivité électrique. Langlois et al. [158] ont utilisé des méthodes analytiques et numériques de calcul en éléments finis, pour étudier l'influence de la taille des ouvertures sur la résistivité électrique et donc sur la tortuosité d'une cellule de Kelvin. Leur modèle prédit que la tortuosité est liée à la fraction de gaz et au diamètre des ouvertures entre les pores par :

$$\alpha_\infty = \frac{\phi_g}{n_w \frac{d_o \phi_g^{1/3}}{D_p} \times \left[1 + 2,7 \frac{d_o \phi_g^{1/3}}{2D_p} + 5,1 \left(\frac{d_o \phi_g^{1/3}}{2D_p} \right)^2 \right]} \quad \text{Eq. 6-30}$$

où n_w est un nombre adimensionnel qui dépend du nombre de voisins d'un pore. En considérant le schéma d'une cellule de Kelvin représenté sur la Figure 4-8, où Δz_i est la distance entre les centres de deux pores connectés par l'ouverture i , et A est la section transversale médiane du pore. Le nombre n_w est défini par :

$$n_w = \frac{\sum_i D_p \Delta z_i}{A} \quad \text{Eq. 6-31}$$

Par ailleurs, Langlois et al.[158] expriment la perméabilité statique k_0 en employant le nombre n_w par la relation :

$$k_0 = \frac{n_w}{24} \phi_g^{1/3} \left(\frac{d_o}{D_p} \right)^3 \quad \text{Eq. 6-32}$$

Nous avons précédemment exprimé la perméabilité statique en prenant en compte le nombre des voisins N_o dans une cellule de Kelvin par l'Eq. 4-12 : $k_0/D_p^2 \cong \left(\frac{\pi}{6} \right)^{2/3} 0,02 \phi_g N_o \left(\frac{d_o}{D_p} \right)^3$.

Des équations Eq. 4-12 et Eq. 6-32, nous déduisons que :

$$n_w \approx 0,48 N_o \left(\frac{\pi \phi_g}{6} \right)^{2/3} \quad \text{Eq. 6-33}$$

En utilisant les équations Eq. 6-30, Eq. 6-33 et Eq. 4-14, nous pouvons calculer la tortuosité prédite par Langlois et al. [158]. Le résultat de ce calcul est présenté sur la Figure 6-10a par la courbe noire. On constate que ce modèle décrit parfaitement nos résultats expérimentaux.

Passons maintenant aux résultats de la longueur caractéristique visqueuse adimensionnée par le diamètre des pores Λ/D_p . La Figure 6-9c montre que les valeurs suivent la même tendance de l'Eq. 6-34, tracée par un trait noir en pointillés. Les points correspondant à $D_p \approx 200 - 300 \mu\text{m}$ se trouvent cependant en dessous de cette courbe.

$$\Lambda/D_p = 1,94 \phi_s^2 - 1,31 \phi_s + 0,29 \quad \text{Eq. 6-34}$$

La Figure 6-10c compare cette longueur adimensionnée au rapport $r_o/D_p = d_o/2D_p$ qui renseigne sur le rayon des ouvertures, prédit par l'Eq. 4-4 : $r_o/D_p \approx 0,5 \times \left([(\phi_s^* - \phi_s)(1 - \phi_s^* + \phi_s)]^{1/2} + 3,75 \phi_s (\phi_s - \phi_s^*) \right)$. On remarque que la longueur caractéristique visqueuse Λ est bien décrite par le rayon des ouvertures r_o pour toute la gamme des fractions solides ϕ_s et pour toutes les tailles de pores investiguées. Cette longueur correspond donc bien au rayon hydraulique de notre système (section 6.4.1.2).

Les paramètres Λ , K_0 et α_∞ ne sont pas liés et peuvent être mesurés indépendamment, mais le modèle de Johnson et al. [149] prévoit dans le cas d'un milieu poreux à pores cylindriques non sécants, que ces trois paramètres sont liés par la relation :

$$\frac{8\alpha_\infty k_0}{\phi_s \Lambda^2} \approx 1$$

Eq. 6-35

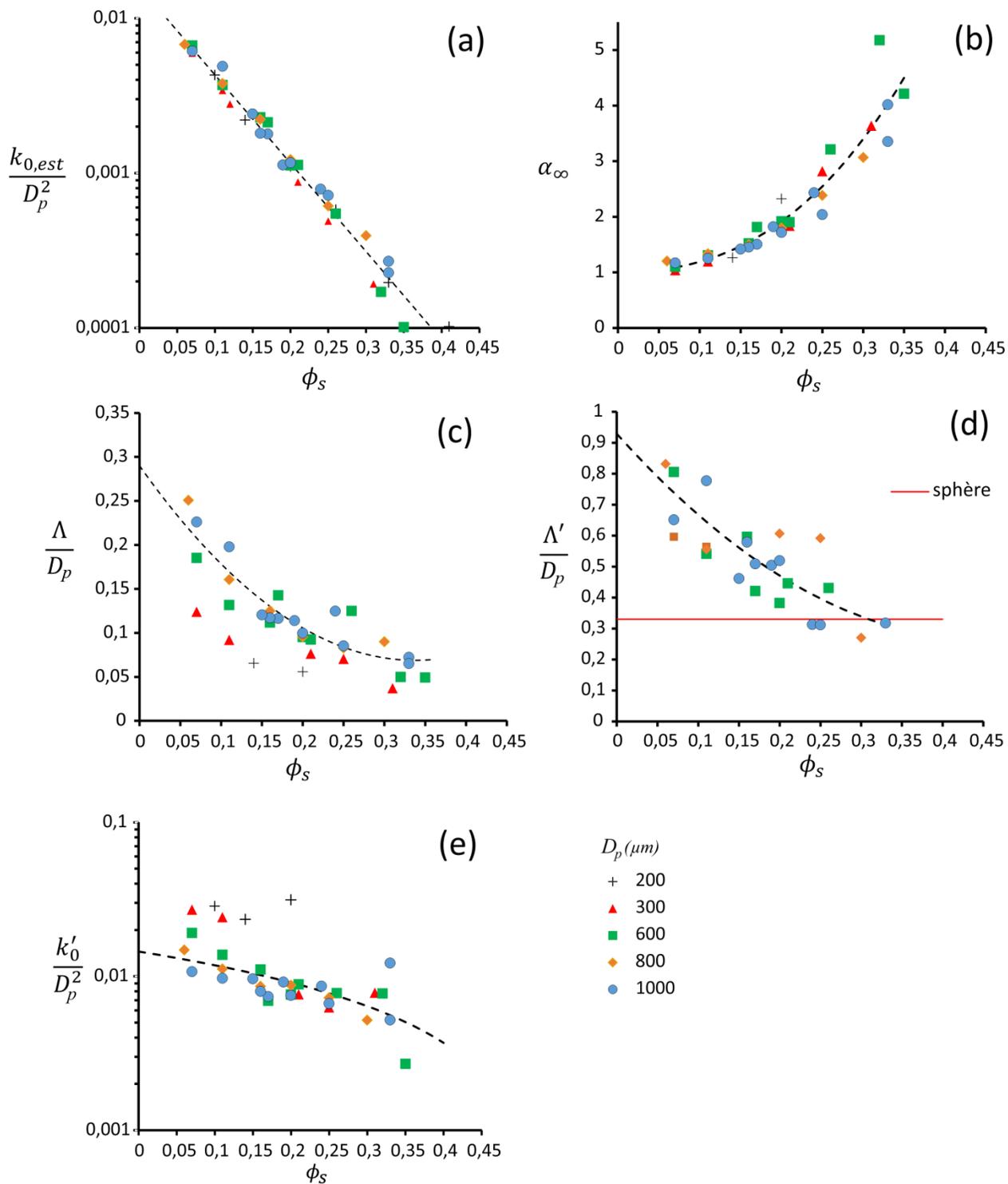


Figure 6-9 : Pour différentes tailles de pores D_p et en fonction de la fraction solide ϕ_s , sont tracés: (a) la perméabilité statique $k_{0,est}$ estimée à partir des mesures acoustiques et adimensionnée par D_p^2 . La courbe en pointillés correspond à l'Eq. 6-28. (b) la tortuosité α_∞ estimée par les mesures acoustiques, la courbe en pointillés correspond à l'Eq. 6-29. (c) la longueur caractéristique visqueuse adimensionnée par la taille des pores Λ/D_p . La courbe en pointillés correspond à l'Eq. 6-34. (d) la longueur caractéristique thermique adimensionnée par la taille des pores Λ'/D_p , estimée par les mesures acoustiques. La courbe en pointillés correspond à l'Eq. 6-36, et le trait rouge correspond au cas de pores sphériques où $\Lambda'/D_p = 1/3$. (e) la perméabilité thermique adimensionnée par la taille des pores au carré k'_0/D_p^2 . La courbe en pointillés correspond à l'Eq. 6-37.

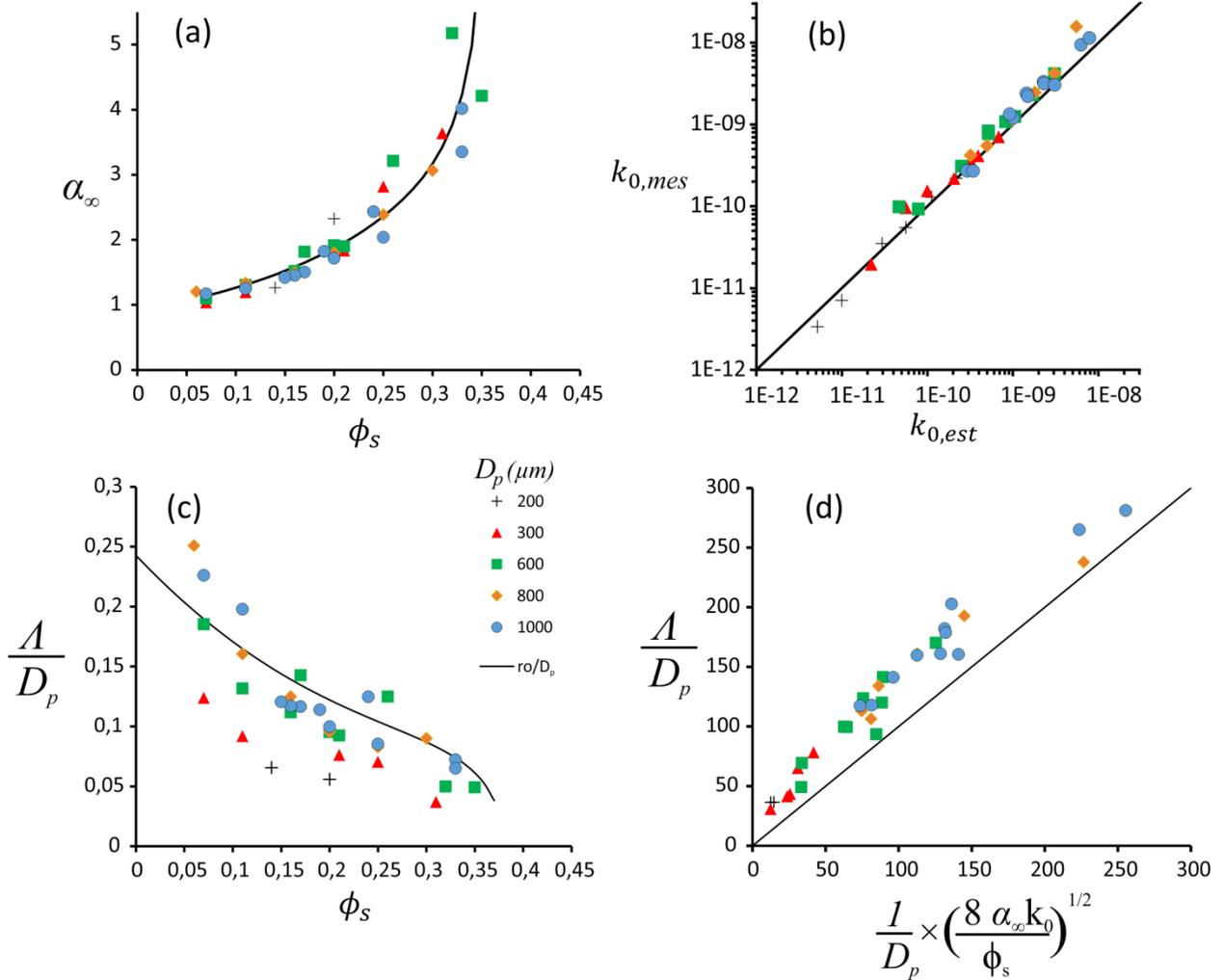


Figure 6-10 : (a) les résultats de la tortuosité comparés à l'Eq. 6-30 représentée par la courbe continue. (b) comparaison entre la perméabilité statique mesurée au perméamètre $k_{0,mes}$ et la perméabilité statique estimée depuis les mesures acoustiques $k_{0,est}$. La courbe noire correspond à $k_{0,est} = k_{0,mes}$. (c) la longueur caractéristique visqueuse adimensionnée par la taille des pores Λ/D_p en fonction de la fraction solide, comparées au rapport entre la taille des ouvertures et la taille des pores r_o/D_p , donné par l'Eq. 4-4. (d) Comparaison entre la longueur caractéristique visqueuse adimensionnée Λ/D_p mesurée par la méthode acoustique et la valeur de cette longueur donnée par l'Eq. 6-35. Le trait noir correspond à l'égalité $\Lambda/D_p = \frac{1}{D_p} \times \left(\frac{8 \alpha_\infty k_0}{\phi_s} \right)^{1/2}$.

En utilisant les résultats expérimentaux de K_0 et α_∞ , nous calculons la longueur caractéristique visqueuse Λ avec l'Eq. 6-35. La comparaison entre les valeurs estimées de Λ et celles calculées par l'Eq. 6-35 est représentée sur la Figure 6-10d. on constate que les valeurs

prédites par l'Eq. 6-35 sont inférieures aux valeurs estimées de Λ , et que ce modèle ne convient pas à la morphologie des mousses étudiées.

La Figure 6-9d présente les résultats de la longueur caractéristique thermique Λ' adimensionnée par la taille des pores D_p . Les résultats suivent la courbe de tendance suivante :

$$\Lambda'/D_p = 3,25 \phi_s^2 - 2,94\phi_s + 0,93 \quad \text{Eq. 6-36}$$

La longueur caractéristique thermique Λ' diminue aussi en fonction de la fraction solide. Elle est à $\Lambda' \approx 0,85$ pour $\phi_s \approx 0,08$ et passe à $\Lambda' \approx 0,32$ pour $\phi_s \approx 0,35$. La caractérisation de Λ' des échantillons de $D_p \approx 200 - 300 \mu m$, n'a pas pu être obtenue. Nous rappelons que la longueur caractéristique thermique Λ' est définie comme étant le rapport entre le volume moyen des pores et leur surface moyenne (Eq. 6-15). Dans le cas limite où $\phi_s \rightarrow \phi_s^*$, on peut considérer que les pores tendent vers une forme sphérique, et donc supposer que $\Lambda' \rightarrow \Lambda'^* = 2V_p/S_p = D_p/3$. On s'attend donc à ce que le rapport Λ'/D_p soit supérieur à $1/3$. Les valeurs expérimentales de Λ' respectent bien cette inégalité, à quelques points près (Figure 6-9d).

La perméabilité thermique K'_0 adimensionnée par D_p^2 est tracée sur la Figure 6-9e, en fonction de la fraction solide ϕ_s . Toutes les valeurs se mettent sur une seule courbe d'équation :

$$k'_0/D_p^2 = -0,027\phi_s + 0,015 \quad \text{Eq. 6-37}$$

On remarque que l'inégalité formelle $k'_0 \geq k_0$ établie par Torquato [159] est vérifiée. A taille de pore D_p fixée, la perméabilité thermique K'_0 diminue lentement quand les ouvertures sont de plus en plus petites, car l'interface entre le fluide et le squelette est plus grande, tandis que la perméabilité statique diminue fortement, à cause de l'obstruction des passages entre les pores. Cela dit, le rapport k'_0/k_{est} diverge quand $\phi_s \rightarrow \phi_s^*$.

6.4.4. Efficacité du modèle JCAL :

Pour vérifier si le modèle JCAL décrit bien les grandeurs acoustiques (ρ_{eq} et K_{eq}) nous avons recalculé l'évolution de la densité dynamique équivalente, du module de compressibilité équivalent, et du coefficient d'absorption en fonction de f , en utilisant les paramètres acoustiques caractérisés et les équations Eq. 6-16, Eq. 6-19 et Eq. 6-8. La Figure 6-11 montre des exemples typiques de courbes obtenues. Sur les graphes (a) et (d), on constate que le modèle JCAL décrit bien les mesures de ρ_{eq} et de α_{IN} . Sur le graphe (b) où $\phi_g = 0,67$, les parties réelles et imaginaires de la densité équivalente ρ_{eq} ne sont pas bien décrites par le modèle en hautes

fréquences. Ce comportement est généralement observé pour tous les échantillons qui ont présenté du drainage. Par ailleurs, le modèle ne prédit pas généralement de façon correcte la partie imaginaire du module de compressibilité en hautes fréquences, et sa partie réelle en basses fréquences, comme le montre le graphe (c). Ce comportement en basses fréquences peut-être lié à une limite de la mesure à ces fréquences-là. Les paramètres thermiques liés au module de compressibilité (Λ' et k'_0) ne sont donc pas correctement déterminés.

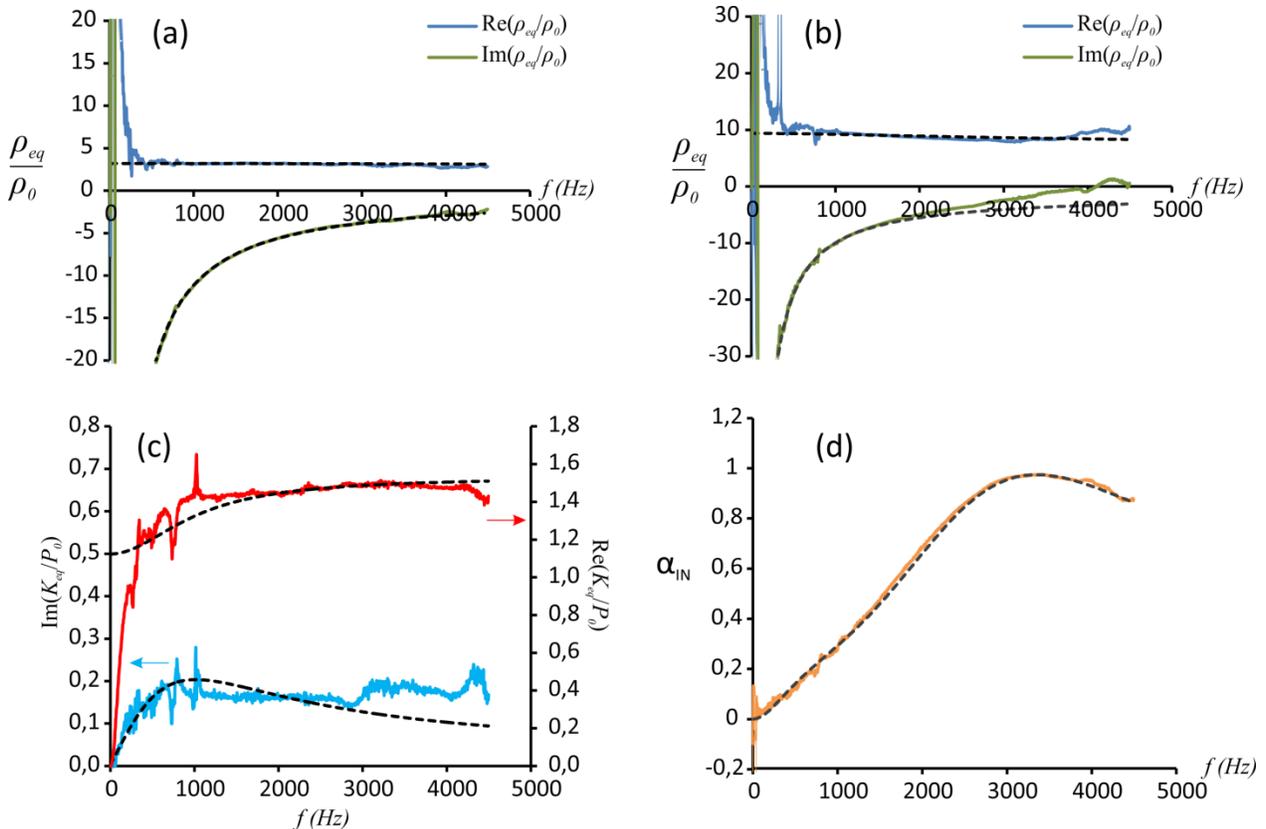


Figure 6-11 : résultats typiques de mesures des paramètres acoustiques de densité dynamique et de module de compressibilité dynamique. Les courbes en pointillés correspondent aux paramètres acoustiques calculés à partir des résultats de la caractérisation des paramètres de transport en utilisant les équations : Eq. 6-8, Eq. 6-16 et Eq. 6-19. (a) $D_p = 200 \mu m$ et $\phi_g = 0,90$; (b) $D_p = 1000 \mu m$ et $\phi_g = 0,67$; (c) $D_p = 600 \mu m$ et $\phi_g = 0,90$; et (d) $D_p = 600 \mu m$ et $\phi_g = 0,84$.

6.5. Optimisation de l'absorption acoustique :

Les résultats expérimentaux obtenus permettent de caractériser les paramètres acoustiques sur une large gamme de fractions solides et de tailles de pores, et de les lier directement à la morphologie de la mousse à travers les équations : Eq. 6-30, Eq. 6-34, Eq. 6-36, et Eq. 6-37. Nous avons utilisé un algorithme de calcul d'optimisation sous Scilab basé sur les équations

précitées ainsi que l'Eq. 6-8, pour renvoyer pour une taille de bulle donnée, la fraction solide qui permet la meilleure absorption acoustique sous incidence normale (proche de 1), sur une gamme de fréquence de 0 à 10000 Hz, pour une épaisseur d'échantillon fixe $h = 20 \text{ mm}$. Les résultats obtenus sont tracés sur la Figure 6-12.

Les fractions solides optimales, toutes tailles de bulles confondues, varient de 0,22 pour les mousses à $D_p = 1000 \mu\text{m}$ à 0,02 pour les mousses à $D_p = 178 \mu\text{m}$. Les mousses qui permettent un coefficient d'absorption $\alpha_{IN} \approx 1$ sur une large gamme de fréquences sont à taille de bulles $D_p = 178 \mu\text{m}$ et à $\phi_s = 0,02$. Cette fraction solide n'a pas pu être atteinte expérimentalement. En effet, les mousses de métakaolin correspondantes étaient très friables. Grâce à ces résultats, il est donc possible de connaître, pour un milieu poreux donné, caractérisé par une taille de pores, la fraction solide qui permet une absorption acoustique sous incidence normale optimale.

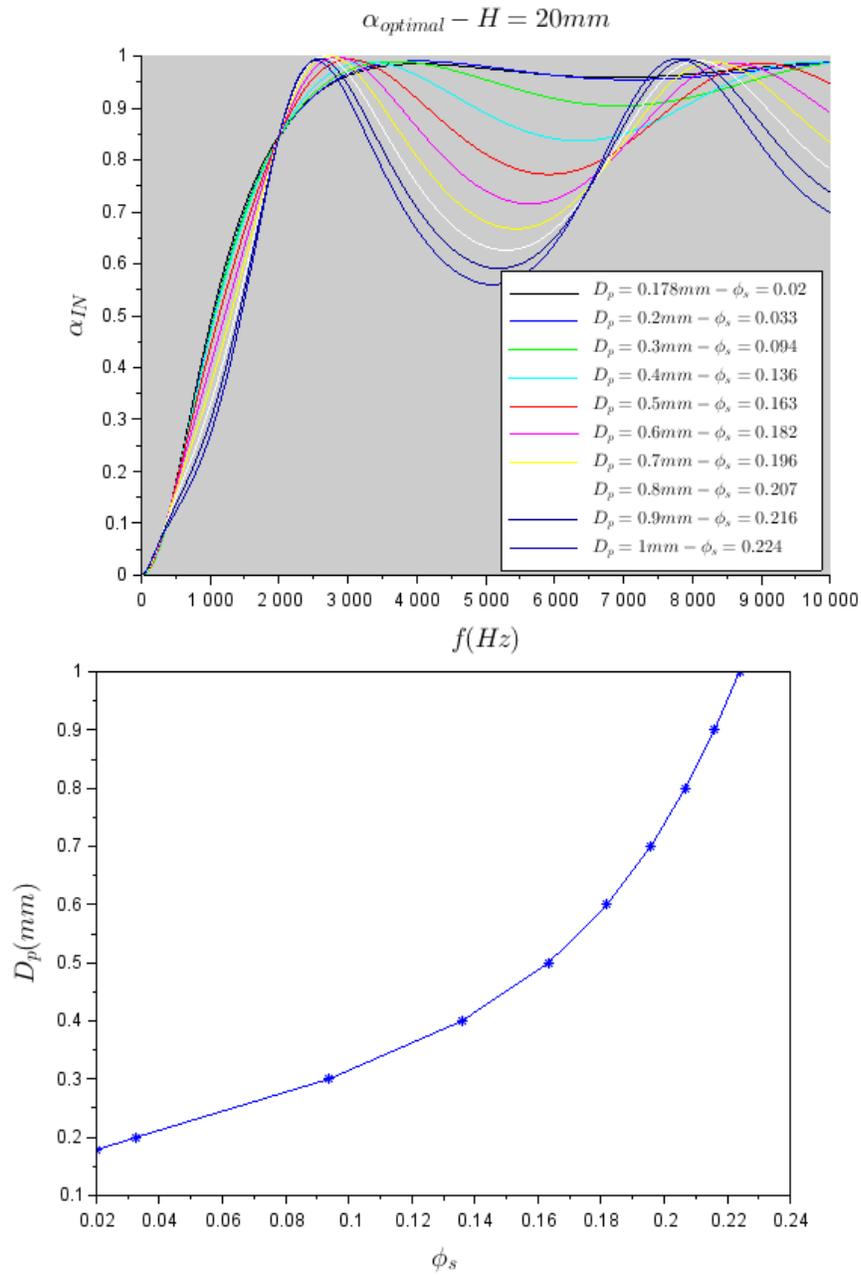


Figure 6-12 : En haut, résultats de l'optimisation du coefficient d'absorption pour différentes tailles de pores. En bas, la fraction solide qui permet une absorption acoustique optimale, pour différentes tailles de pores.

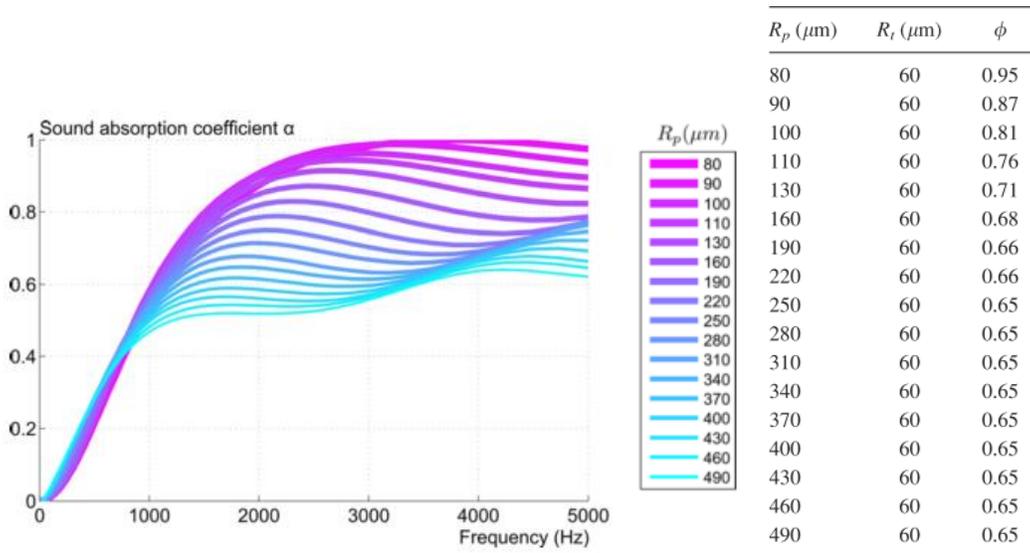


Figure 6-13 : résultats des simulations numériques de Perrot et al. [139] montrant l’effet du rayon des pores R_p sur l’absorption acoustique sous incidence normale à rayon d’ouvertures entre les pores fixé $R_t = 60\mu\text{m}$. Le tableau à gauche précise pour chaque rayon de pore R_p , la fraction volumique d’air correspondante.

Perrot et al. [139] ont conduit des simulations numériques sur des mousses à structure cubique centré de Wigner-Seitz. Cette structure permet de varier de manière indépendante le rayon des pores R_p tout en fixant le rayon des ouvertures entre les pores R_t . Les résultats obtenus pour l’absorption acoustique sont présentés sur la Figure 6-13. L’absorption acoustique α_{IN} est maximale quand $R_p = 80\mu\text{m}$ et $\phi_s = 5\%$. Bien qu’il s’agisse de deux structures de mousses différentes et que dans notre cas la taille des ouvertures n’est pas fixée, nos résultats semblent en accord avec les simulations de Perrot et al. [139] : le coefficient d’absorption est maximal $\alpha_{IN} \approx 1$ sur une large gamme de fréquences pour des mousses à diamètre de pores proche de $200\mu\text{m}$ et à fraction volumique solide proche de $0,05$.

6.6. Conclusion :

Des échantillons de mousses de géopolymère ont été fabriqués par voie milli-fluidique, assurant un contrôle parfait de la morphologie en termes de taille de pores et des ouvertures entre les pores. Des mesures acoustiques de la densité dynamique équivalente et du module de compressibilité équivalent ont été réalisées avec un tube à impédance à trois microphones. Puis, les paramètres acoustiques et de transport ont été estimés par une méthode inverse basée sur le modèle semi-phénoménologique de Johnson-Champoux-Allard-Lafarge. Les résultats ont montré que les paramètres acoustiques sont intimement liés à la microstructure de la mousse, notamment

la taille de pore et des ouvertures entre les pores. Des relations qui lient les propriétés acoustiques à la microstructure de la mousse ont été donc établies expérimentalement. Ceci a permis de réaliser un calcul d'optimisation de l'absorption acoustique sous incidence normale, permettant de rechercher les microstructures optimales. Par ailleurs, le modèle JCAL n'a pas toujours réussi à décrire les paramètres acoustiques mesurés. Une comparaison à d'autres modèles, notamment le modèle de Johnson-Champoux-Allard-Pride-Lafarge, devrait être effectuée. De plus, le modèle JCAL suppose le squelette de la mousse infiniment rigide, cette hypothèse n'est pas forcément vérifiée notamment quand la tortuosité devient importante, car il existe alors un couplage plus important entre le squelette et le fluide. Dans ce cas, des modèles basés sur la théorie de Biot seraient plus adaptés.

Conclusion :

Des mousses de géopolymère ont été préparées en mélangeant une mousse aqueuse précurseur monodisperse à une suspension de métakaolin dans une solution de silicate de sodium. Nous avons étudié leur stabilité en variant le tensioactif, la fraction volumique d'air, la concentration interstitielle des particules de métakaolin et la taille des bulles. Nous avons d'abord testé la moussabilité de différents tensioactifs dans la solution alcaline et au mélange avec la suspension de métakaolin, ainsi que leurs effets sur la rhéologie de la pâte. Seul le Glucopon a permis d'obtenir des résultats satisfaisants en conservant la structure de la mousse de géopolymère.

Le drainage est le mécanisme le plus destructeur pour nos systèmes. La mesure de la vitesse de drainage pour ces mousses, a permis de montrer que le drainage peut être bloqué quand la concentration en particules dans le réseau de la mousse est supérieure à une valeur critique : $\phi_p > \phi_p^*(\lambda)$. Cette concentration critique dépend du paramètre de confinement λ (défini par le rapport entre la taille des particules et la tailles des constriction entre les bulles). Ce comportement est expliqué par la transition de confinement ou « jamming » de la suspension interstitielle dans le réseau de la mousse. Le confinement des particules de métakaolin a pour conséquence aussi d'empêcher le murissement des mousses de taille supérieur à 500 μm . Grâce au contrôle du drainage par ces paramètres clés, nous avons pu obtenir des mousses de géopolymère monodisperses solides à tailles des pores et d'ouvertures contrôlées.

Nous avons ensuite étudié la cinétique de prise de la pâte et de la mousse de géopolymère en comparant plusieurs méthodes de suivi : les rhéométries oscillatoire et ultrasonore et la relaxométrie par RMN du proton. Nous avons montré que le maximum de la dérivée temporelle du rapport entre les temps de relaxation longitudinal et transversale définit précisément le début de la prise de la pâte de géopolymère. La relaxométrie par RMN du proton constitue donc une méthode de suivi non destructif qui renseigne sur la cinétique de prise des géopolymères. Nous avons confirmé, en utilisant cette méthode, que les mousses de géopolymère ont la même cinétique de prise que la pâte non moussée, et que la stabilité des mousses de suspensions de métakaolin constatée dans le deuxième chapitre est due exclusivement aux effets de confinement relevés.

Nous avons aussi étudié la perméabilité à l'air des mousses de géopolymères solides monodisperses et à morphologie contrôlée. Nous avons montré que cette propriété dépend de la taille des ouvertures entre les pores. Le modèle de Carman et Kozeny qui considère l'effet de la surface spécifique, ou les modèles basés sur des cellules représentatives formées d'un assemblage de barres ou d'arêtes ne prédisent pas nos résultats expérimentaux. Nous avons adapté le modèle

de Despois et Mortensen qui prend en compte la grande résistance à l'écoulement qui a lieu au niveau des ouvertures entre les pores pour décrire nos résultats. Pour cela, nous y avons introduit la taille moyenne des ouvertures et le nombre de pores voisins. Cette modélisation a permis de décrire correctement nos résultats expérimentaux.

L'imbibition des mousses de géopolymère monodisperses a révélé à travers la mesure de la vitesse de l'ascension capillaire de l'eau dans les échantillons que la perméabilité correspondante est plus faible que celle prédite par le modèle de Washburn d'un ordre de grandeur. Cette différence est ensuite expliquée par le ralentissement du front de l'eau au niveau des constriction entre les pores, en marquant des « pauses ». Nous avons introduit un temps caractéristique correspondant au temps mis par le front d'imbibition au niveau de l'ouverture entre deux pores, afin de réconcilier les valeurs mesurées de perméabilité aux vitesses d'imbibition.

Finalement, nous avons étudiés les propriétés acoustiques des mousses solides de géopolymère à morphologie contrôlée, en terme du coefficient d'absorption acoustique, et des paramètres relatifs aux dissipations visqueuses et des effets thermiques du modèle JCAL. Nous avons liés les paramètres de transport considérés par ce modèle, en termes de la tortuosité, la perméabilité statique, les longueurs caractéristiques thermique et visqueuse et la perméabilité thermique à la microstructure des mousses monodisperses. Ceci a permis d'effectuer un calcul d'optimisation de l'absorption acoustique sous incidence normale, pour une large gamme de taille de pores.

Bibliographie

- [1] J. G. Sanjayan, A. Nazari, L. Chen, and G. H. Nguyen, “Physical and mechanical properties of lightweight aerated geopolymer,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 79, pp. 236–244, 2015.
- [2] R. Arellano Aguilar, O. Burciaga Díaz, and J. I. Escalante García, “Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 1166–1175, Jul. 2010.
- [3] N. Böke, G. D. Birch, S. M. Nyale, and L. F. Petrik, “New synthesis method for the production of coal fly ash-based foamed geopolymers,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 75, pp. 189–199, 2015.
- [4] M. Lassinanti Gualtieri, A. Cavallini, and M. Romagnoli, “Interactive powder mixture concept for the preparation of geopolymers with fine porosity,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 10, pp. 2641–2646, 2016.
- [5] C. Bai and P. Colombo, “High-porosity geopolymer membrane supports by peroxide route with the addition of egg white as surfactant,” *Ceram. Int.*, 2016.
- [6] Z. Zhang, J. L. Provis, A. Reid, and H. Wang, “Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 62, no. October 2016, pp. 97–105, 2015.
- [7] M. M. Al Bakri Abdullah, K. Hussin, M. Bnhussain, K. N. Ismail, Z. Yahya, and R. A. Razak, “Fly ash-based geopolymer lightweight concrete using foaming agent,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 13, no. 6, pp. 7186–7198, 2012.
- [8] M. Strozi Cilla, P. Colombo, and M. Raymundo Morelli, “Geopolymer foams by gelcasting,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 5723–5730, 2014.
- [9] D. Medpelli, J. M. Seo, and D. K. Seo, “Geopolymer with hierarchically meso-/macroporous structures from reactive emulsion templating,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 1, pp. 70–73, 2014.
- [10] V. Cantarel, D. Lambertin, A. Poulesquen, F. Leroux, G. Renaudin, and F. Frizon, “Geopolymer assembly by emulsion templating: Emulsion stability and hardening mechanisms,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 9, pp. 10558–10568, 2018.
- [11] C. Bai, J. Zheng, G. A. Rizzi, and P. Colombo, “Low-temperature fabrication of SiC/geopolymer cellular composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 137, no. November 2017, pp. 23–30, 2018.
- [12] M. S. Cilla, M. R. Morelli, and P. Colombo, “Open cell geopolymer foams by a novel saponification/peroxide/gelcasting combined route,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 12, pp. 3133–3137, 2014.
- [13] I. Cantat *et al.*, *Foams: Structure and Dynamics*. Oxford University Press, 2013.

- [14] L. Zhang, S. Zhou, S. Wang, L. Wang, and J. Li, “Surfactant Surface Tension Effects on Promoting Hydrate Formation: An Experimental Study Using Fluorocarbon Surfactant (Intechem-01) + SDS Composite Surfactant,” *J. Environ. Prot. (Irvine., Calif.)*, vol. 4, no. 5, pp. 42–48, 2013.
- [15] D. Weaire and S. Hutzler, *The Physics of Foams*, vol. 54. 2001.
- [16] C. Stubenrauch and R. Von Klitzing, “Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion films - New concepts and perspectives,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 27, 2003.
- [17] V. Bergeron, “Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films,” *Langmuir*, vol. 13, no. 13, pp. 3474–3482, 1997.
- [18] J. A. F. Plateau, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. Paris: Gauthier Villars, 1873.
- [19] A. Saint-Jalmes, “Physical chemistry in foam drainage and coarsening,” *Soft Matter*, vol. 2, no. 10, p. 836, 2006.
- [20] F. Gorlier, “Rhéologie des mousses fluides complexes,” Université Paris-Est, 2017.
- [21] W. Ramsden, “Separation of solids in the surface-layers of solutions and ‘suspensions’ (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—Preliminary account,” *Proc. R. Soc. London*, vol. 72, no. 477–486, pp. 156–164, Jan. 1904.
- [22] S. U. Pickering, “CXCVI.—Emulsions,” *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 91, pp. 2001–2021, 1907.
- [23] B. P. Binks, “Particles as surfactants—similarities and differences,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 21–41, Mar. 2002.
- [24] N. D. Denkov, I. B. Ivanov, P. A. Kralchevsky, and D. T. Wasan, “A possible mechanism of stabilization of emulsions by solid particles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 150, no. 2, pp. 589–593, 1992.
- [25] B. P. Binks and T. S. Horozov, “Aqueous Foams Stabilized Solely by Silica Nanoparticles,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 24, pp. 3722–3725, Jun. 2005.
- [26] G. Kaptay, “On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 282–283, pp. 387–401, 2006.
- [27] O. Pitois, M. Buisson, and X. Chateau, “On the collapse pressure of armored bubbles and drops,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, no. 5, pp. 1–7, 2015.
- [28] N. Taccoen, F. Lequeux, D. Z. Gunes, and C. N. Baroud, “Probing the mechanical strength of an armored bubble and its implication to particle-stabilized foams,” *Phys. Rev. X*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [29] A. C. Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, and B. P. Binks, “On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles: Link with microscopic surface properties,” *Soft Matter*, vol. 4, no. 7, pp. 1531–1535, 2008.

- [30] G. N. Sethumadhavan, A. D. Nikolov, and D. T. Wasan, "Stability of Liquid Films Containing Monodisperse Colloidal Particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 240, no. 1, pp. 105–112, Aug. 2001.
- [31] S. K. Bindal, G. Sethumadhavan, A. D. Nikolov, and D. T. Wasan, "Foaming mechanisms in surfactant free particle suspensions," *AIChE J.*, vol. 48, no. 10, pp. 2307–2314, 2002.
- [32] R. M. Guillermic, A. Salonen, J. Emile, and A. Saint-Jalmes, "Surfactant foams doped with laponite: Unusual behaviors induced by aging and confinement," *Soft Matter*, vol. 5, no. 24, pp. 4975–4982, 2009.
- [33] A. Britan, M. Liverts, G. Ben-Dor, S. A. Koehler, and N. Bennani, "The effect of fine particles on the drainage and coarsening of foam," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 344, no. 1–3, pp. 15–23, 2009.
- [34] B. Haffner, Y. Khidas, and O. Pitois, "The drainage of foamy granular suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 458, pp. 200–208, 2015.
- [35] B. Haffner, Y. Khidas, and O. Pitois, "Flow and jamming of granular suspensions in foams," *Soft Matter*, vol. 10, no. 18, pp. 3277–3283, 2014.
- [36] N. Louvet, R. Höhler, and O. Pitois, "Capture of particles in soft porous media," *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 1–5, 2010.
- [37] J. Davidovits, "The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information," *Transf. Exploit. Sci. Tech. Inf.*, pp. 316–320, 1982.
- [38] J. Wastiels, X. Wu, S. Faignet, and G. Patfoort, "Mineral polymer based on fly ash," *J. Resour. Manag. Technol.*, vol. 22, no. 3, pp. 135–141, 1994.
- [39] J. Davidovits, "Geopolymers - Inorganic polymeric new materials," *J. Therm. Anal.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, 1991.
- [40] M. R. Rowles, J. V. Hanna, K. J. Pike, M. E. Smith, and B. H. O'Connor, "²⁹Si, ²⁷Al, ¹H and ²³Na MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers," *Appl. Magn. Reson.*, vol. 32, no. 4, pp. 663–689, 2007.
- [41] V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, and C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 309–317, Sep. 2000.
- [42] J. L. Provis, S. L. Yong, and P. Duxson, "Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers," in *Geopolymers*, Elsevier, 2009, pp. 72–88.
- [43] P. Duxson, G. C. Lukey, F. Separovic, and J. S. J. van Deventer, "Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 4, pp. 832–839, Feb. 2005.
- [44] L. Weng and K. Sagoe-Crentsil, "Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2997–3006, May 2007.
- [45] J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "Statistical

- Thermodynamic Model for Si/Al Ordering in Amorphous Aluminosilicates,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 11, pp. 2976–2986, May 2005.
- [46] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, and J. S. J. van Deventer, “The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 292, no. 1, pp. 8–20, 2007.
- [47] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and application*, 4th ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2015.
- [48] H. Rahier, B. Van Mele, M. Biesemans, J. Wastiels, and X. Wu, “Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part I low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound,” *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 1, pp. 71–79, 1996.
- [49] H. Rahier, B. Van Mele, and J. Wastiels, “Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part II rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound,” *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 1, pp. 80–85, 1996.
- [50] H. Rahier, W. Simons, B. Van Mele, and M. Biesemans, “Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part III influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 9, pp. 2237–2247, 1997.
- [51] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, and V. Sirivivatnanon, “Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 512–518, Apr. 2007.
- [52] Z. Zhang, J. L. Provis, H. Wang, F. Bullen, and A. Reid, “Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin,” *Thermochim. Acta*, vol. 565, pp. 163–171, 2013.
- [53] O. Pitois and F. Rouyer, “Rheology of Particulate Rafts, Films and Foams,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 43, pp. 125–137, 2019.
- [54] P. Coussot, *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: applications in industry and environment*. John Wiley & Sons, 2005.
- [55] A. Bourlon, “Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers,” Université Pièrre et Marie Curie, 2011.
- [56] F. Gorlier, Y. Khidas, and O. Pitois, “Coupled elasticity in soft solid foams,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 501, pp. 103–111, 2017.
- [57] H. Bey, F. Wintzenrieth, O. Ronsin, R. Höhler, and S. Cohen-Addad, “Stabilization of foams by the combined effects of an insoluble gas species and gelation,” *Soft Matter*, vol. 13, no. 207890, p. 6816–6830., 2017.
- [58] H. A. Barnes and Q. D. Nguyen, “Rotating vane rheometry — a review,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 98, no. 1, pp. 1–14, Mar. 2001.
- [59] S. Savarmand, M. Heniche, V. Bécharde, F. Bertrand, and P. J. Carreau, “Analysis of the vane rheometer using 3D finite element simulation,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 51, no. 2, pp. 161–177, 2007.

- [60] M. Keentok, J. F. Milthorpe, and E. O'Donovan, "On the shearing zone around rotating vanes in plastic liquids: theory and experiment," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 17, no. 1, pp. 23–35, 1985.
- [61] A. Hajimohammadi, T. Ngo, and P. Mendis, "Enhancing the strength of pre-made foams for foam concrete applications," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 87, pp. 164–171, 2018.
- [62] C. Bai, A. Conte, and P. Colombo, "Open-cell phosphate-based geopolymer foams by frothing," *Mater. Lett.*, 2016.
- [63] T. C. Hung, J. S. Huang, Y. W. Wang, and Y. C. Fan, "Microstructure and properties of metakaolin-based inorganic polymer foams," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 21, pp. 7446–7455, 2013.
- [64] A. Hajimohammadi, T. Ngo, P. Mendis, A. Kashani, and J. S. J. van Deventer, "Alkali activated slag foams: The effect of the alkali reaction on foam characteristics," *J. Clean. Prod.*, vol. 147, no. February, pp. 330–339, 2017.
- [65] L. Korat and V. Ducman, "The influence of the stabilizing agent SDS on porosity development in alkali-activated fly-ash based foams," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 80, pp. 168–174, 2017.
- [66] Y. Khidas, B. Haffner, and O. Pitois, "Capture-induced transition in foamy suspensions," *Soft Matter*, vol. 10, no. 23, pp. 4137–4141, 2014.
- [67] F. Rouyer, O. Pitois, E. Lorenceau, and N. Louvet, "Permeability of a bubble assembly: From the very dry to the wet limit," *Phys. Fluids*, vol. 22, no. 4, p. 43302, Apr. 2010.
- [68] I. M. Krieger and T. J. Dougherty, "A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres," *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 3, no. 1, pp. 137–152, 1959.
- [69] S. Mueller, E. W. Llewellyn, and H. M. Mader, "The rheology of suspensions of solid particles," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 466, no. 2116, pp. 1201–1228, Apr. 2010.
- [70] F. Gorlier, Y. Khidas, A. Fall, and O. Pitois, "Optimal strengthening of particle-loaded liquid foams," *Phys. Rev. E*, vol. 95, no. 4, 2017.
- [71] M. D. BOLTON, "The strength and dilatancy of sands," *Géotechnique*, vol. 36, no. I, pp. 65–78, 1986.
- [72] A. Saint-Jalmes and D. J. Durian, "Vanishing elasticity for wet foams: Equivalence with emulsions and role of polydispersity," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 43, no. 6, pp. 1411–1422, 2002.
- [73] F. Gorlier, Y. Khidas, and O. Pitois, "Yielding of complex liquid foams," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 61, no. 5, pp. 919–930, 2017.
- [74] T. G. Mason, J. Bibette, and D. A. Weitz, "Yielding and flow of monodisperse emulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 179, no. 2, pp. 439–448, 1996.
- [75] F. P. Cordelieres and S. Bolte, "The 3D object counter plugin a.k.a 3D-OC," *J. Microsc.*, vol. 224, no. 3, pp. 213–232, 2009.

- [76] W. K. W. Lee and J. S. J. Van Deventer, “The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 4, pp. 577–584, 2002.
- [77] M. L. Granizo, M. T. Blanco-Varela, and A. Palomo, “Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 24, pp. 6309–6315, 2000.
- [78] P. Steins, A. Poulesquen, O. Diat, and F. Frizon, “Structural evolution during geopolymerization from an early age to consolidated material,” *Langmuir*, vol. 28, no. 22, pp. 8502–8510, 2012.
- [79] M. Xia, H. Shi, and X. Guo, “Probing the structural evolution during the geopolymerization process at an early age using proton NMR spin-lattice relaxation,” *Mater. Lett.*, vol. 136, pp. 222–224, 2014.
- [80] A. Favier, G. Habert, N. Roussel, and J.-B. d’Espinoze de Lacaille, “A multinuclear static NMR study of geopolymerisation,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 75, pp. 104–109, Sep. 2015.
- [81] X. Chen, A. Sutrisno, L. Zhu, and L. J. Struble, “Setting and nanostructural evolution of metakaolin geopolymer,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 5, pp. 2285–2295, May 2017.
- [82] K. Sankar, A. Sutrisno, and W. M. Kriven, “Slag-fly ash and slag-metakaolin binders: Part II—Properties of precursors and NMR study of poorly ordered phases,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 6, pp. 3204–3227, Jun. 2019.
- [83] C. E. White, J. L. Provis, A. Llobet, T. Proffen, and J. S. J. van Deventer, “Evolution of Local Structure in Geopolymer Gels: An In Situ Neutron Pair Distribution Function Analysis,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 10, pp. 3532–3539, Oct. 2011.
- [84] A. Poulesquen, F. Frizon, and D. Lambertin, “Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 21, pp. 3565–3571, Nov. 2011.
- [85] J. Rouyer and A. Poulesquen, “Evidence of a Fractal Percolating Network During Geopolymerization,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 5, pp. 1580–1587, 2015.
- [86] J. Rouyer, A. Poulesquen, and F. Frizon, “Viscoelastic monitoring of curing geopolymer by ultrasonic rheology,” *IEEE Int. Ultrason. Symp. IUS*, no. August, pp. 1895–1898, 2013.
- [87] M. Fourmentin, “Impact de la répartition et des transferts d’eau sur les propriétés des matériaux de construction à base de chaux formulées,” Université Paris-Est, 2015.
- [88] P. F. Faure and S. Rodts, “Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes,” *Magn. Reson. Imaging*, vol. 26, no. 8, pp. 1183–1196, Oct. 2008.
- [89] H. Y. Carr and E. M. Purcell, “Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments,” *Phys. Rev.*, vol. 94, no. 3, pp. 630–638, May 1954.
- [90] D. Royer and E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids I: Free and Guided Propagation*, vol. 49, no. 0. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.

- [91] A. Favier, G. Habert, J. B. D’Espinoze De Lacaille, and N. Roussel, “Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 48, pp. 9–16, 2013.
- [92] I. Krznaric, T. Antonic, and B. Subotic, “Physical chemistry of aluminosilicate gels. Part 2. Influence of the batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on chemical composition of the gels,” *Microporous mesoporous Mater.*, no. 97, 1998.
- [93] A. Buchwald, H. D. Zellmann, and C. Kaps, “Condensation of aluminosilicate gels-model system for geopolymer binders,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 5, pp. 1376–1382, 2011.
- [94] K. R. Brownstein and C. E. Tarr, “Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion,” *J. Magn. Reson.*, vol. 26, no. 1, pp. 17–24, 1977.
- [95] B. Wang, P. Faure, M. Thiéry, and V. Baroghel-Bouny, “ ^1H NMR relaxometry as an indicator of setting and water depletion during cement hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 45, no. 1, pp. 1–14, 2013.
- [96] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, “Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption,” *Phys. Rev.*, vol. 73, no. 7, pp. 679–746, 1948.
- [97] P. J. McDonald, J.-P. Korb, J. Mitchell, and L. Monteilhet, “Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation study,” *Phys. Rev. E*, vol. 72, no. 1, p. 11409, Jul. 2005.
- [98] D. S. Perera, E. R. Vance, K. S. Finnie, M. G. Blackford, J. V. Hanna, and D. J. Cassidy, “Disposition of water in metakaolinite based geopolymers,” *Adv. Ceram. Matrix Compos.*, vol. XI, no. 175, pp. 225–236, 2005.
- [99] R. Pouhet, M. Cyr, and R. Bucher, “Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 201, pp. 421–429, Mar. 2019.
- [100] C. E. White, J. L. Provis, T. Proffen, and J. S. J. Van Deventer, “The Effects of Temperature on the Local Structure of Metakaolin-Based Geopolymer Binder: A Neutron Pair Distribution Function Investigation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 10, pp. 3486–3492, Oct. 2010.
- [101] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, “Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2974–2981, May 2007.
- [102] N. Mujica and S. Fauve, “Sound velocity and absorption in a coarsening foam,” *Phys. Rev. E*, vol. 66, no. 2, p. 21404, Aug. 2002.
- [103] J. Pierre, B. Dollet, and V. Leroy, “Resonant Acoustic Propagation and Negative Density in Liquid Foams,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 14, p. 148307, Apr. 2014.
- [104] J. L. LAGE, “The fundamental theory of flow through permeable media from darcy to turbulence,” in *Transport Phenomena in Porous Media*, Elsevier, 1998, pp. 1–30.
- [105] G. S. Beavers, T. A. Wilson, and B. A. Masha, “Flow through a deformable porous material,” *J. Appl. Mech. Trans. ASME*, vol. 42, no. 3, pp. 598–602, 1975.

- [106] E. A. Moreira, M. D. M. Innocentini, and J. R. Coury, “Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 10–11, pp. 3209–3218, 2004.
- [107] A. Montillet, J. Comiti, and J. Legrand, “Determination of structural parameters of metallic foams from permeametry measurements,” *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 16, pp. 4460–4464, 1992.
- [108] P. Du Plessis, A. Montillet, J. Comiti, and J. Legrand, “Pressure drop prediction for flow through high porosity metallic foams,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 21, pp. 3545–3553, 1994.
- [109] P. C. Carman, “Fluid flow through granular beds,” *Process Saf. Environ. Prot. Trans. Inst. Chem. Eng. Part B*, vol. 75, no. Suppl, pp. S32–S48, 1997.
- [110] J. Kozeny, “Über kapillare Leitung des Wassers im Bod en,” *Akad. Wiss. Wien*, vol. 136, pp. 271–306, 1927.
- [111] J. G. Fourie and J. P. Du Plessis, “Pressure drop modelling in cellular metallic foams,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 14, pp. 2781–2789, 2002.
- [112] A. Bhattacharya, V. V. Calmidi, and R. L. Mahajan, “Thermophysical properties of high porosity metal foams,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 45, no. 5, pp. 1017–1031, 2002.
- [113] J. F. Despois and A. Mortensen, “Permeability of open-pore microcellular materials,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 5, pp. 1381–1388, 2005.
- [114] V. H. Trinh, V. Langlois, J. Guilleminot, C. Perrot, Y. Khidas, and O. Pitois, “Tuning membrane content of sound absorbing cellular foams: Fabrication, experimental evidence and multiscale numerical simulations,” *Mater. Des.*, vol. 162, pp. 345–361, 2019.
- [115] F. A. L. Dullien, *Porous media: fluid transport and pore structure*. Academic Press, 1991.
- [116] S. Woudberg and J. P. Du Plessis, “An analytical Ergun-type equation for porous foams,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 148, pp. 44–54, 2016.
- [117] X. Yang, T. J. Lu, and T. Kim, “An analytical model for permeability of isotropic porous media,” *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 378, no. 30–31, pp. 2308–2311, 2014.
- [118] R. A. Sampson, “On Stokes’s Current Function,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 182, pp. 449–518, Jan. 1891.
- [119] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids: structure and properties*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [120] C. Ma and B. Chen, “Properties of foamed concrete containing water repellents,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 123, pp. 106–114, 2016.
- [121] X. Zhang, Z. Li, K. Liu, and L. Jiang, “Bioinspired multifunctional foam with self-cleaning and oil/water separation,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 22, pp. 2881–2886, 2013.

- [122] L. Luo *et al.*, “Bio-inspired modification of silicon carbide foams for oil/water separation and rapid power-free absorption towards highly viscous oils,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 12021–12029, 2018.
- [123] Z. Hardy and V. A. Jideani, “Foam-mat drying technology: A review,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 57, no. 12, pp. 2560–2572, 2017.
- [124] Z. H. Zhang *et al.*, “One-step fabrication of robust superhydrophobic and superoleophilic surfaces with self-cleaning and oil/water separation function,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–12, 2018.
- [125] X. Gao *et al.*, “Robust Superhydrophobic Foam: A Graphdiyne-Based Hierarchical Architecture for Oil/Water Separation,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 168–173, 2016.
- [126] P. Jain and T. Pradeep, “Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 90, no. 1, pp. 59–63, 2005.
- [127] X. Xinzhao, L. Guoming, L. Dongyan, S. Guoxin, and Y. Rui, “Electrically conductive graphene-coated polyurethane foam and its epoxy composites,” *Compos. Commun.*, vol. 7, no. November 2017, pp. 1–6, 2018.
- [128] H. Xie, X. Lai, Y. Wang, H. Li, and X. Zeng, “A green approach to fabricating nacre-inspired nanocoating for super-efficiently fire-safe polymers via one-step self-assembly,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 365, no. 381, pp. 125–136, 2019.
- [129] J. M. Bell and F. K. Cameron, “The flow of liquids through capillary spaces,” *J. Phys. Chem.*, vol. 10, no. 8, pp. 658–674, 1905.
- [130] R. Lucas, “Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten,” *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 23, no. 1, pp. 15–22, 1918.
- [131] E. W. Washburn, “The Dynamics of Capillary Flow,” *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, Mar. 1921.
- [132] H. M. Princen, “Capillary phenomena in assemblies of parallel cylinders. III. Liquid Columns between Horizontal Parallel Cylinders,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 34, no. 2, pp. 171–184, 1970.
- [133] W. Jang, S. Kyriakides, and A. M. Kraynik, “On the compressive strength of open-cell metal foams with Kelvin and random cell structures,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 47, no. 21, pp. 2872–2883, 2010.
- [134] H. Mehrabian, P. Gao, and J. J. Feng, “Wicking flow through microchannels,” *Phys. Fluids*, vol. 23, pp. 1–14, 2011.
- [135] Z. Sadjadi, M. Jung, R. Seemann, and H. Rieger, “Meniscus arrest during capillary rise in asymmetric microfluidic pore junctions,” *Langmuir*, vol. 31, pp. 2600–2608, 2015.
- [136] H. S. Wiklund and T. Uesaka, “Microfluidics of imbibition in random porous media,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 87, no. 2, pp. 1–9, 2013.
- [137] W. Zhai *et al.*, “Microstructure-based experimental and numerical investigations on the sound absorption property of open-cell metallic foams manufactured by a template

- replication technique,” *Mater. Des.*, vol. 137, pp. 108–116, Jan. 2018.
- [138] M. E. Delany and E. N. Bazley, “Acoustical properties of fibrous absorbent materials,” *Appl. Acoust.*, vol. 3, no. 2, pp. 105–116, Apr. 1970.
- [139] F. Chevillotte and C. Perrot, “Effect of the three-dimensional microstructure on the sound absorption of foams: A parametric study,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 142, no. 2, pp. 1130–1140, 2017.
- [140] Y. Izumi, T. Iwase, and R. Kawabata, “A new measuring method for sound propagation constant by using sound tube without any air spaces back of a test material,” in *Internoise 98*, 1998.
- [141] Y. Salissou and R. Panneton, “Wideband characterization of the complex wave number and characteristic impedance of sound absorbers,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 128, no. 5, pp. 2868–2876, 2010.
- [142] D. Pilon and R. Panneton, “Behavioral criterion quantifying the edge-constrained effects on foams in the standing wave tube,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 114, no. 4, pp. 1980–1987, 2003.
- [143] H. Utsuno, T. Tanaka, and T. Fujikawa, “Transfer function method for measuring characteristic impedance and propagation constant of porous materials,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 86, pp. 637–643, 1989.
- [144] B. H. Song and J. S. Bolton, “A transfer-matrix approach for estimating the characteristic impedance and wave numbers of limp and rigid porous materials,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 107, no. 3, pp. 1131–1152, 2000.
- [145] R. Panneton, “Comments on the limp frame equivalent fluid model for porous media,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 122, no. 6, p. EL217-EL222, Dec. 2007.
- [146] M. A. Biot, “Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid. I. low-frequency range,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 28, no. 2, pp. 168–178, 1956.
- [147] M. A. Biot, “Theory of propagation of elastic waves in a fluid- saturated porous solid. II. Higher-frequency range,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 28, no. 2, pp. 179–191, 1956.
- [148] C. Perrot *et al.*, “Microstructure, transport, and acoustic properties of open-cell foam samples: Experiments and three-dimensional numerical simulations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 1, 2012.
- [149] D. L. Johnson, J. Koplik, and R. Dashen, “Theory of dynamic permeability and tortuosity in fluid saturated porous media,” *J. Fluid Mech.*, vol. 176, pp. 379–402, 1987.
- [150] D. K. Wilson, “Relaxation-matched modeling of propagation through porous media, including fractal pore structure,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 94, no. 2, pp. 1136–1145, 1993.
- [151] Y. Champoux and J. F. Allard, “Dynamic tortuosity and bulk modulus in air-saturated porous media,” *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 4, pp. 1975–1979, 1991.
- [152] D. Lafarge, P. Lemarinier, J. F. Allard, and V. Tarnow, “Dynamic compressibility of air in porous structures at audible frequencies,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 102, no. 4, pp. 1995–

2006, Oct. 1997.

- [153] J. F. Allard, *Propagation of Sound in Porous Media: Modeling Sound Absorbing Materials*. New York: Elsevier Applied Science, 1993.
- [154] D. L. Johnson, J. Koplik, and L. M. Schwartz, “New pore-size parameter characterizing transport in porous media,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, no. 20, pp. 2564–2567, 1986.
- [155] K. V. Horoshenkov, “A Review of Acoustical Methods for Porous Material Characterisation,” *Int. J. Acoust. Vib.*, vol. 22, no. 1, pp. 92–103, Mar. 2017.
- [156] X. Olny and R. Panneton, “Acoustical determination of the parameters governing thermal dissipation in porous media,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 123, no. 2, pp. 814–824, 2008.
- [157] R. Panneton and X. Olny, “Acoustical determination of the parameters governing viscous dissipation in porous media,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 119, no. 4, pp. 2027–2040, 2006.
- [158] V. Langlois, V. H. Trinh, and C. Perrot, “Electrical conductivity and tortuosity of solid foam: Effect of pore connections,” *Phys. Rev. E*, vol. 100, no. 1, p. 13115, Jul. 2019.
- [159] S. Torquato, “Relationship between permeability and diffusion-controlled trapping constant of porous media,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, no. 22, pp. 2644–2646, May 1990.
- [160] F. Škvára, R. Šcul, Z. Tišler, P. Skříčik, V. Šmilauer, and Z. Z. Cílová, “Preparation and properties of fly ash-based geopolymer foams,” *Ceram. - Silikaty*, vol. 58, no. 3, pp. 188–197, 2014.
- [161] G. Samson and M. Cyr, “Mousses de géopolymères : optimisation des performances thermomécaniques performances thermomécaniques,” no. May, 2016.
- [162] M. Y. J. Liu, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, and K. H. Mo, “Evaluation of thermal conductivity, mechanical and transport properties of lightweight aggregate foamed geopolymer concrete,” *Energy Build.*, vol. 72, pp. 238–245, Apr. 2014.
- [163] L. Dembovska, D. Bajare, V. Ducman, L. Korat, and G. Bumanis, “The use of different by-products in the production of lightweight alkali activated building materials,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 135, pp. 315–322, Mar. 2017.
- [164] L. Le-ping, C. Xue-min, Q. Shu-heng, Y. Jun-li, and Z. Lin, “Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, no. 4, pp. 600–603, Dec. 2010.
- [165] P. Palmero, A. Formia, P. Antonaci, S. Brini, and J.-M. Tulliani, “Geopolymer technology for application-oriented dense and lightened materials. Elaboration and characterization,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 12967–12979, Dec. 2015.
- [166] R. Zhang, J. Feng, X. Cheng, L. Gong, Y. Li, and H. Zhang, “Porous thermal insulation materials derived from fly ash using a foaming and slip casting method,” *Energy Build.*, vol. 81, no. August 2015, pp. 262–267, Oct. 2014.
- [167] L. Verdolotti *et al.*, “Synergistic effect of vegetable protein and silicon addition on geopolymeric foams properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 2459–2466, 2014.
- [168] A. Kargin, V. Baev, and N. Mashkin, “Fly-ash geo-polymer foamed concrete,” vol. 20005,

p. 20005, 2017.

- [169] C. Bai *et al.*, “High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment,” *J. Mater. Res.*, vol. 32, no. 17, pp. 3251–3259, Sep. 2017.
- [170] C. Bai, G. Franchin, H. Elsayed, A. Conte, and P. Colombo, “High strength metakaolin-based geopolymer foams with variable macroporous structure,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, pp. 1–7, 2016.