



HAL
open science

Évaporation en milieu poreux en présence de sel dissous. Structure et lois de croissance des efflorescences

Mauricio Duenas Velasco

► **To cite this version:**

Mauricio Duenas Velasco. Évaporation en milieu poreux en présence de sel dissous. Structure et lois de croissance des efflorescences. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2016. Français. NNT : 2016INPT0046 . tel-04245841

HAL Id: tel-04245841

<https://theses.hal.science/tel-04245841>

Submitted on 17 Oct 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Dynamique des fluides

Présentée et soutenue par :

M. MAURICIO DUENAS VELASCO

le vendredi 20 mai 2016

Titre :

EVAPORATION EN MILIEU POREUX EN PRESENCE DE SEL
DISSOUS. STRUCTURE ET LOIS DE CROISSANCE DES
EFFLORESCENCES

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (I.M.F.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. MARC PRAT

M. PAUL DURU

Rapporteurs :

M. LIONEL MERCURY, UNIVERSITE D'ORLEANS

Mme NOUSHINE SHAHIDZADEH, UNIVERSITE D'AMSTERDAM

Membre(s) du jury :

M. LUDOVIC PAUCHARD, UNIVERSITE PARIS-SUD, Président

M. MANUEL MARCOUX, INP TOULOUSE, Membre

M. MARC PRAT, INP TOULOUSE, Membre

M. PAUL DURU, INP TOULOUSE, Membre

REMERCIEMENTS

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été réalisé à l’Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse au sein du Groupe d’Étude sur les Milieux Poreux, sous la direction de Marc Prat et Paul Duru. Je tiens donc tout d’abord à les remercier pour m’avoir fait confiance et m’avoir guidé et accompagné pendant ces trois années. Merci d’avoir partagé votre expérience, j’ai beaucoup appris auprès de vous, tant sur le plan professionnel avec votre complémentarité expérimentale et numérique que sur le plan humain. Merci pour votre disponibilité lors de mes multiples questionnements et vos encouragements tout au long de ce projet.

Je tiens également à remercier Noushine Shahidzadeh et Lionel Mercury pour le temps qu’ils ont consacré à la lecture de mon manuscrit et pour leur rapport détaillé, ainsi que pour les échanges que nous avons eu tant pendant la soutenance qu’en dehors. Je remercie également Ludovic Pauchard qui a présidé le jury, de l’intérêt qu’il a porté à mes travaux de recherche et d’avoir évalué mon travail de thèse. Enfin je remercie Stéphanie Veran-Tissoires et Manuel Marcoux, qui en plus d’avoir été membres du jury, m’ont apporté une aide précieuse tout au long de ma thèse. Merci pour vos conseils lors de nos divers échanges.

Un grand merci à mes deux “chefs officieux”, sans qui aucune de mes expériences n’aurait vu le jour : Suzy Bernard pour son aide au quotidien dans la gestion du budget lors de mes multiples commandes et mes diverses questions administratives, et Ruddy Soeparno, pour son savoir-faire et son ingéniosité qui m’ont été d’une grande aide, et surtout pour son humour et sa bonne humeur qui ont contribué à une bonne ambiance de travail au quotidien.

Merci aux membres permanents du groupe GEMP : Yohan Davit, Pauline Assemat, Michel Quintard, Sylvie Lorthois, Pascal Swider, Gérald Debenest, Rachid Ababou pour les échanges et les bons moments passés ensemble.

De même, je remercie Dominique Anne-Archard, Thomas Bonometti, Matthieu Mercier et Olivier Thual avec qui j’ai partagé de bons moments lors des ADMF. Merci d’avoir partagé votre expérience de la vulgarisation scientifique avec moi.

Je tiens aussi à remercier toute l’équipe de l’IMFT, en particulier Gregory Ehses, Bruno Bourret, Muriel Boutic-Sabater, Céline Perles-Picotto et Sandrine Chupin pour leur aide au quotidien.

Merci au service Conception Mécanique, Jean-Marc Sfedj, Laurent Mouneix, Jean-Pierre Escafit, au Service Informatique, Charles Nicolas, Yannick Exposito, Daniel Arquié, et à toute l’équipe de Signaux et Images, Sébastien Cazin, Hervé Ayrolles, Moïse Marchal et Maëlle Ogier pour leur savoir-faire, leur patience et leur accompa-

gnement dans les projets de recherche.

À mes deux frères de thèse Laetitia Mottet et Benjamin Straubhaar, avec qui j'ai commencé ma thèse le même jour, avec le même encadrant. Merci pour ces bons moments passés ensemble pendant trois ans et pour votre soutien et votre écoute au quotidien malgré mes monologues d'expérimentateur. Je tiens aussi à remercier le binôme Cyprien et Sophie de m'avoir bien accueilli au sein du groupe et de m'avoir initié à OpenFOAM et à certaines astuces et techniques expérimentales.

Je tiens aussi à remercier tous les doctorants et post-doctorants (et accessoirement mes partenaires du Café-Tarot à midi), Martin, Ange, Jacques, Frédéric (mon collègue de bureau!), Antoine, Myriam, Amy, Sylvain, Philippe, Najib, Vincent, Linguo, Chen, Jianwei, Paul, Maxime, Edith, Adlan, Maha, Ahmed, Nahla, Hamza, Tawfik, Nicole, Alireza ainsi qu'à la paire d'Open-Fumistes, Pierre et Romain, sans lesquels plusieurs de mes problèmes sur OpenFOAM n'auraient pas pu être résolus.

Certaines expériences et travaux de modélisation n'auraient pas pu aboutir sans l'aide des stagiaires que j'ai eu grand plaisir à encadrer : Fatima Mouhoubi, Rouae Ben Dhia et Gerard Roselló Moya.

Merci aussi à mes compagnons de galère lors des Doctoriales, Nicolas, Claire et Thomas et au binôme Lucia et Maxime pour leurs conseils avisés dans le domaine de la recherche et de l'enseignement.

Merci à toute la bande de copains Latino-Toulousaine d'être là avec moi depuis le début : Lucho, Nati, Djemba, Tamia et à ceux qui se sont rajouté petit à petit : Lina, Thomas "Choco", Daniel, Christine, Vicky. Epa la arepa!

Merci à toute la bande de copains Franco-Toulousaine pour leur soutien et leur écoute (pas toujours très attentive) lorsque je parlais de choux-fleurs et de croûtes : Maïlys, Emilie, Lionel, Ségolène, Nicolas (notre Maori de Villeneuve-sur-Lot), Mathilde, Marion.

Je remercie infiniment aussi ma famille d'adoption ici en France les Querio-Barrera-Malard! Spécialement à André, Maguy et David pour leur soutien et pour les repas du samedi midi avec du "poulet, de la daube ou du pot au feu".

A mi papás que me dieron la oportunidad de venir a Francia y que a más de 8000 km de distancia me dieron la fuerza necesaria para continuar durante estos últimos 11 años y que durante los 18 primeros me enseñaron a nunca renunciar a mis metas.

Et finalement, mais pas la moins importante, à celle que je déteste et que j'aime le plus, Laura. Depuis tout ce temps tu as toujours été là pour me motiver lorsque j'avais un "coup de mou". Merci beaucoup poulette!

ABSTRACT

Evaporation of saline solution in porous media occurs in various situations such as injection of carbon dioxide in saline aquifers or in degradation processes on monuments or on vegetation. A key aspect is the crystallization of dissolved salts on the surface or in the porous medium resulting from the evaporation of the solution.

In the first part of this manuscript, we study the drying of model porous media initially saturated with an aqueous solution of sodium chloride, for different average pore sizes and different evaporation fluxes. This allows us to obtain a characterization of the salt crystals formed on the surface (efflorescence) depending on these parameters. We are particularly interested in the case when the efflorescence forms an apparently compact crust. An intriguing aspect is that the crust does not completely block the evaporation. The evaporation rate is in fact reduced by an order of ten. To explain this phenomenon, a model of the growth of the crust is developed.

In a second part of the manuscript, we are interested in the growth of a salt efflorescence by “creeping” on a solid substrate, here the outer surface of a straight capillary tube, with one end immersed in a sodium chloride solution. The growth laws of this phenomenon are characterized by weighing both the mass of water evaporated and the mass of salt that precipitates, as well as recording the geometry of the outer casing of the salt layer gradually covering the capillary. Again, the analysis of this growth phenomenon is supported by a simple numerical model.

An important aspect of this work is the use of up-to-date visualisation techniques (such as X-ray micro-tomography, scanning electron microscopy and structured-light surface scanning) to get as much as possible additional information on the efflorescence structure and growth mechanism at play in these experiments.

RÉSUMÉ

L'évaporation d'une solution saline en milieu poreux intervient dans diverses situations comme lors de l'injection de dioxyde de carbone dans des aquifères salins ou dans des processus de dégradation des monuments ou de la végétation. Un aspect clé est la cristallisation des sels dissous à la surface ou au sein du milieu poreux résultant de l'évaporation de la solution.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous étudions le séchage d'un milieu poreux modèle initialement saturé par une solution aqueuse de chlorure de sodium pour différentes tailles moyennes de pores et différents flux d'évaporation. Ceci nous permet d'obtenir une caractérisation des cristaux formés en surface (efflorescence) en fonction de ces paramètres. Nous nous intéressons ensuite tout particulièrement au cas où l'efflorescence forme une croûte d'apparence compacte. Un aspect intrigant est que cette croûte ne bloque pas complètement l'évaporation. Le taux d'évaporation est réduit d'un ordre de grandeur environ. Une modélisation de la croissance de la croûte est développée pour expliquer ce phénomène.

Dans une deuxième partie du manuscrit, nous nous intéressons au phénomène relié à la croissance d'une efflorescence "rampante" à la surface d'un substrat solide, dans notre cas la surface externe d'un tube capillaire droit dont une extrémité est plongée dans une solution de chlorure de sodium. Les lois de croissance de ce phénomène sont caractérisées à partir du suivi temporel par double pesée de la masse d'eau évaporée et de la masse de sel qui précipite ainsi que de la géométrie de l'enveloppe externe de la couche de sel recouvrant progressivement le capillaire. Ici encore, l'analyse du phénomène de croissance est confortée par une modélisation numérique simple.

Un aspect important de ce travail est le recours à des techniques de visualisation modernes (micro-tomographie à rayons X, microscopie électronique à balayage, scanner de surface à lumière structurée) pour obtenir autant d'informations que possible sur la structure des efflorescences et les mécanismes de croissance mis en jeu dans ces expériences.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	i
Abstract	iii
Résumé	v
1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1 Séchage et transport des ions	3
1.1.1 Situation de mèche et séchage	3
1.1.2 Transport des ions en solutions	5
1.2 Cristallisation : formation d'efflorescences	7
1.2.1 Transition chou-fleur/croûte	10
1.3 Objectifs et plan de la thèse	12
2 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	13
2.1 Milieux poreux modèles	13
2.1.1 Pastilles de verre fritté	14
2.1.2 Empilements de billes en verre polydisperses	15
2.1.3 Protocole de nettoyage	17
2.2 Solution saline de <i>NaCl</i>	18
2.3 Expérience d'évaporation : dispositif expérimental et mesures	19
2.4 Techniques d'imagerie utilisées après l'expérience de séchage	22
2.4.1 Micro-tomographie à rayons X	23
2.4.2 Microscopie électronique à balayage	25
2.4.3 Scanner 3D à lumière structurée	27
3 FORMATION DE CROÛTES SALINES EN SÉCHAGE	29
3.1 Post-traitement des données issues des courbes de pesée	29
3.2 Résultats expérimentaux	32
3.2.1 Courbes de pesée adimensionnées et nombres de Péclet	32
3.2.2 Type d'efflorescences obtenus	36
3.2.3 Caractérisation des efflorescences par MEB, tomographie à rayons X et scanner de surface	39
3.3 Conclusions	45
4 CROISSANCE D'UNE CROÛTE À TRÈS FAIBLE TAUX D'ÉVAPO- RATION	47
4.1 Modélisation	50
4.2 Méthode de résolution	53
4.3 Résultats	53
4.3.1 Première phase	54
4.3.2 Vers la seconde phase avec variation du flux d'évaporation imposée	55
4.3.3 Origine de la variation du taux d'évaporation	57
4.4 Conclusion	64
5 EFFLORESCENCE RAMPANTE SUR UNE PAROI CYLINDRIQUE	67
5.1 Phénoménologie	68

5.2	Dispositif expérimental TSE-SE	69
5.2.1	Dispositif expérimental	69
5.2.2	Métrologie	71
5.2.3	Difficultés expérimentales	72
5.3	Résultats expérimentaux	73
5.3.1	Premières observations qualitatives	73
5.3.2	Cinétique de croissance : visualisations directes et pesées . .	75
5.3.3	Microstructure poreuse de l'efflorescence : étude par micro- tomographie X	79
5.4	Conclusions et perspectives	82
6	MODÉLISATION DU CREEPING : PREMIÈRES PISTES	85
6.1	Outils numériques et modèles	85
6.2	Résultats	88
6.3	Vers un modèle simplifié de croissance	91
7	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	93
7.1	Ralentissement du flux d'évaporation	93
7.2	Structure interne et croissance des efflorescences	94
	Annexes	97
A	CHRONOLOGIE DE FORMATION DES EFFLORESCENCES	99
B	EFFLORESCENCES CHOU-FLEUR : RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES	103
C	REPRODUCTIBILITÉ DES EXPÉRIENCES	107
C.1	Utilisation des pastilles ROBU	107
C.2	Efflorescences sur les empilements de billes	109
D	RÉSOLUTION SUR UN MAILLAGE FIXE	115
E	ESTIMATION DE L'ÉCHELLE EXTERNE δ	117
	Bibliographie	119

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Sommaire

1.1	Séchage et transport des ions	3
1.1.1	Situation de mèche et séchage	3
1.1.2	Transport des ions en solutions	5
1.2	Cristallisation : formation d'efflorescences	7
1.2.1	Transition chou-fleur/croûte	10
1.3	Objectifs et plan de la thèse	12

L'évaporation en milieux poreux est un thème classique de l'étude des milieux poreux, à fort enjeu industriel car le séchage d'un matériau poreux intervient dans de nombreuses applications. Citons par exemple le séchage des sols [Or et al., 2013; Vogel et al., 2005], de produits alimentaires [Fortes and Okos, 1980] ou pharmaceutiques. L'ADEME a estimé que les opérations de séchage (*e.g.* séchage du bois, de la pâte à papier,...) représentaient près de 10 % de la consommation énergétique de l'industrie française.

Nous nous intéressons dans ce travail au cas où le liquide saturant initialement le milieu poreux et s'évaporant est une solution saline aqueuse. Lorsque l'eau s'évapore, la concentration en sel dans l'eau restante présente dans le milieu poreux augmente. Puis, une fois qu'une concentration critique est atteinte localement, la cristallisation du sel se produit (il est désormais acquis que celle-ci nécessite une sur-saturation c'est-à-dire une concentration en sel dissous supérieure à la concentration d'équilibre thermodynamique, [Desarnaud et al., 2014; Naillon, 2013] et dépend du mécanisme exacte de nucléation [Desarnaud et al., 2015]). A partir de ce scénario générique, plusieurs situations distinctes peuvent être différenciées. Elles seront précisées ci-après.

Les applications liées à cette problématique sont nombreuses, nous pouvons mentionner les problèmes de dégradation des matériaux poreux constitutifs des bâtiments et monuments historiques (briques, pierre, etc...) du fait de la cristallisation au sein ou à la surface du matériau [Desarnaud et al., 2013; Shahidzadeh-Bonn et al., 2010; Rodriguez-Navarro and Doehne, 1999]. Quelques exemples sont présentés sur la Figure 1.1.

La cristallisation peut aussi poser problème lors de l'injection de CO_2 dans un aquifère, à des fins de stockage. L'injection d'un gaz sec (le CO_2) provoque l'évapor-



Figure 1.1. – Dans ces images, nous pouvons observer des exemples de dégradation liée à l'évaporation d'une solution saline aqueuse en milieu poreux. **(a)** Photographie de la faïence dégradée se trouvant dans la tombe du roi Djoser à Saqqarah en Égypte [Madkour and Khallaf, 2012]. **(b)** Fresque de Tiepolo dans la Résidence Würzburg en Allemagne présentant des dégradations à la surface liées à des formations salines ¹.

tion de l'eau présente dans le sol, qui est chargée en sels divers dont la cristallisation peut perturber le fonctionnement du puits d'injection [Peysson et al., 2011], voir Figure 1.2.

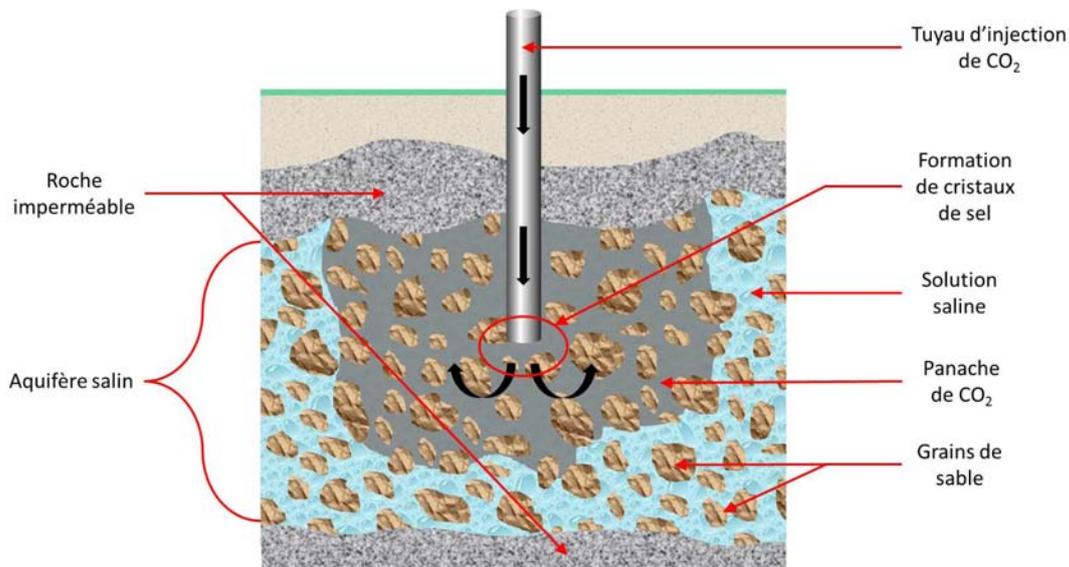


Figure 1.2. – Schéma d'injection de dioxyde de carbone dans un aquifère salin souterrain. Lors de l'injection, l'eau présente dans l'aquifère s'évapore. Ceci peut provoquer la cristallisation d'ions initialement dissous dans l'eau, ce qui par la suite peut dégrader le fonctionnement du système d'injection (par colmatage par exemple).

1. Source : <http://www.restaurierung-hofkirche.de/tiepolo/restaurierung/galerie/image016.php>

Dans la suite de ce chapitre, nous allons tout d’abord donner quelques rappels bibliographiques essentiels afin de bien cadrer le sujet de ce travail, avant de décrire le plan de ce manuscrit.

1.1 SÉCHAGE ET TRANSPORT DES IONS

1.1.1 Situation de mèche et séchage

La zone du milieu poreux exposée à la contamination par les sels (par exemple par imbibition du matériau poreux par de l’eau chargée en sel) n’est pas nécessairement celle où la cristallisation se produit. Il est donc évident que les sels se déplacent au sein du milieu poreux pour atteindre cette dernière zone. Ce transport se fait généralement sous forme dissoute dans un liquide, de l’eau dans la plupart des cas étudiés. L’évaporation d’une solution dans un milieu poreux peut s’effectuer dans deux configurations distinctes, la configuration de mèche (“evaporation-wicking”) et la configuration de séchage (“drying”) que nous allons d’abord détailler quelque peu.

La première configuration correspond au cas où le milieu poreux est en contact permanent avec un réservoir de liquide assez important d’un côté, et de l’autre, exposée à un environnement propice à l’évaporation du fluide (température, hygrométrie, brassage d’air...), voir Figure 1.3. Le liquide va imbiber par capillarité la matrice

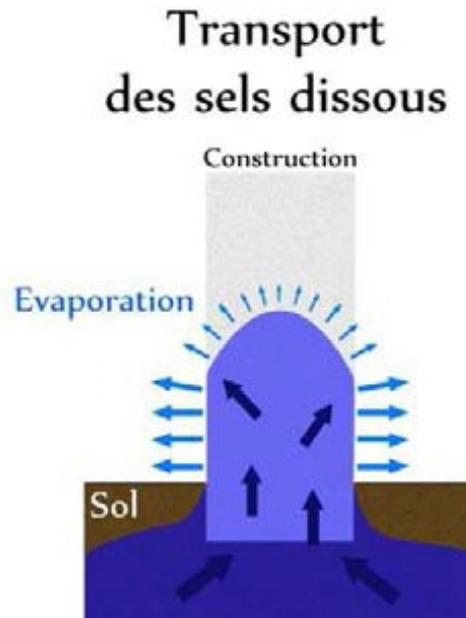


Figure 1.3. – Situation de mèche. Dans ce cas, la solution saline présente dans la sols imbibe un mur poreux. La surface évaporative est localisée sur les parois extérieures du mur, à la base de celui-ci. La remontée capillaire au sein du mur induit également la présence d’un front d’évaporation interne au matériau. Extrait de Veran-Tissoires [2011].

poreuse jusqu’à atteindre la surface évaporative. Le flux de masse évacué par évapo-

ration est compensé par l'apport depuis le réservoir, de sorte que l'on peut atteindre un régime permanent, pour lequel le milieu poreux reste saturé en liquide, l'interface liquide/gaz stable au niveau de la surface évaporative et le taux d'évaporation constant.

Si l'apport de fluide n'arrive pas à compenser la perte par évaporation, par exemple quand le réservoir de liquide est peu volumineux voire inexistant, ou quand le flux d'évaporation est très important, nous sommes alors dans une situation de séchage de la matrice poreuse. Cette configuration est celle rencontrée dans diverses situations industrielles (déshydratation des aliments et séchage du bois par exemple). Considérons un milieu poreux initialement saturé en liquide et dont l'une des extrémités est exposée à une atmosphère "sèche" c'est-à-dire au sein de laquelle la concentration en vapeur d'eau est inférieure à la concentration d'équilibre au niveau d'une interface eau-air, dans les conditions de température et de pression de l'expérience, voir Figure 1.4. L'eau s'évaporant, l'air va progressivement envahir le milieu poreux. Si

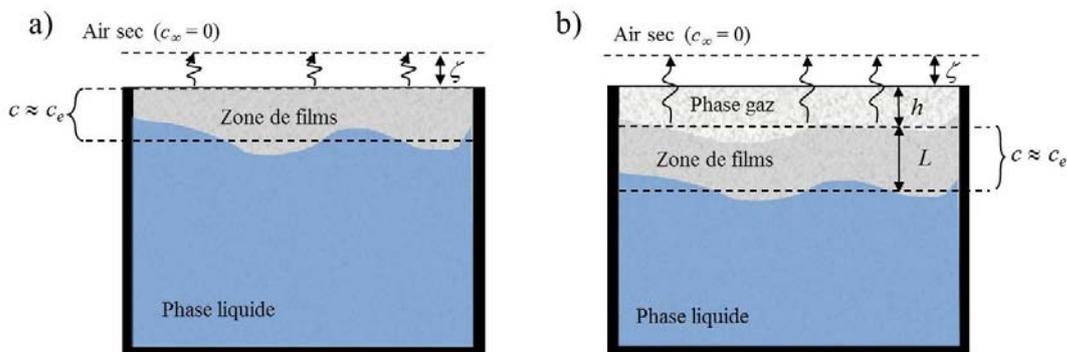


Figure 1.4. – Séchage d'un milieu poreux : description générique.

la matrice solide est mouillante, des films liquides restent piégés par capillarité dans les "coins" et infractuosités du milieu poreux, voir Figure 1.4a. On parle ici de films "épais" en faisant ainsi un distinguo entre ces films et les films d'épaisseur nanométrique qui restent éventuellement adsorbés sur la matrice solide (on peut montrer que l'impact de ces derniers sur le processus d'évaporation est négligeable). Les films "épais" assurent une connexion hydraulique entre la zone saturée en liquide et la surface où se produit l'évaporation. La demande évaporative provoque un écoulement au sein des films, piloté par un gradient de courbure des films (on parle couramment de pompage capillaire) : le transfert de l'eau depuis la zone saturée vers la surface évaporative se fait sous phase liquide et non pas par diffusion. Ceci explique le fait que l'évaporation dans ce régime soit relativement rapide. Puis, on transite vers un régime où une zone sèche apparaît au sommet du poreux ce qui provoque une diminution brusque du taux d'évaporation du fait de la résistance additionnelle au transfert diffusif. Il y a alors trois zones distinctes dans le matériau : une zone sèche, une zone de films où co-existent eau sous phase liquide et air saturé en vapeur d'eau et enfin la zone saturée, voir Figure 1.4b. De nombreuses expériences ont validé la vision ci-dessus et mis en évidence l'existence d'une phase durant laquelle le séchage se produit à taux constant (appelée constant rate period -CRP-), et pour laquelle le pompage capillaire alimente la surface évaporative en liquide. Par exemple, la Figure 1.5 montre la courbe de séchage d'un empilement de billes de verre : le taux

de séchage est donné en fonction de la saturation S en liquide du poreux. Nous observons bien une CRP s'étendant jusqu'à une saturation de l'ordre de 0.1-0.2, à partir de laquelle le taux de séchage décroît, du fait de l'apparition d'une zone sèche en sommet de poreux.

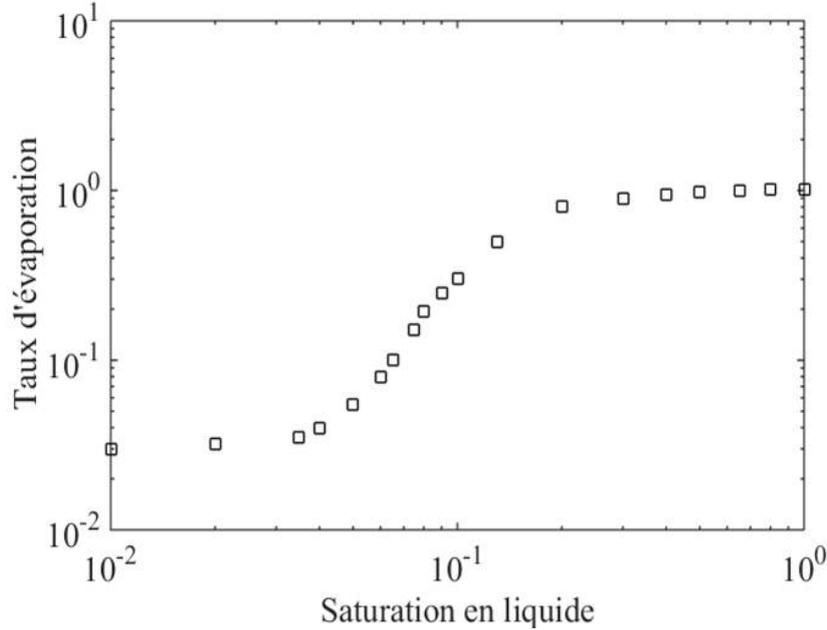


Figure 1.5. – Cinétique de séchage : taux d'évaporation (adimensionné en divisant par le taux mesuré lors de la CRP, en fonction de la saturation en liquide du milieu poreux (d'après Coussot [2000]).

1.1.2 Transport des ions en solutions

Les deux situations évoquées ci-dessus (mèche et séchage) ne sont pas fondamentalement modifiées lorsque qu'on a des sels dissous dans l'eau, avant la cristallisation. Le transport des ions dans le milieu poreux en cours de séchage est alors gouverné par une équation de diffusion/advection en régime transitoire. [Huinink et al., 2002; Sghaier et al., 2007]. L'évaporation au niveau de la surface évaporative induit un écoulement de la phase liquide vers la surface. Si l'effet advectif provoqué par l'écoulement est suffisant, les ions vont s'accumuler au niveau du front d'évaporation et cristalliser. La diffusion moléculaire des ions s'oppose à l'effet advectif et cherche au contraire à homogénéiser la distribution des ions dans le poreux.

On introduit alors classiquement un nombre de Péclet, i.e. un nombre sans dimensions qui détermine le rapport entre le transport par advection et le transport par diffusion :

$$Pe = \frac{V h_{milieu}}{\varepsilon D_{S,eff}} \quad (1.1)$$

avec V la vitesse moyenne du fluide dans le milieu poreux, h_{milieu} la hauteur du substrat poreux, ε la porosité du milieu et $D_{S,eff}$ le coefficient de diffusion effectif du sel en solution dans le milieu. Pour le cas d'un empilement de billes, et pour une

porosité comprise entre 0 et 0.5, nous pouvons utiliser la relation empirique donnée par Kim et al. [1987] qui définit

$$D_{S,eff} = \varepsilon^{0.4} D_S \quad (1.2)$$

où D_S est le coefficient de diffusion des ions de sel dans l'eau. La valeur du Péclet est calculée *a posteriori*, en obtenant le flux d'évaporation J à partir de courbes de pesées par exemple. La vitesse V est donnée par $J/(\rho_l A)$ où A est l'aire de la surface évaporative et ρ_l la densité de la solution. Si le Péclet est supérieur à 1, l'accumulation du sel (et sa cristallisation) en surface de poreux est possible parce que le transport convectif du sel en solution vers la surface induit par l'évaporation, domine par rapport à la diffusion moléculaire qui tend à égaliser la concentration en sel au sein de l'échantillon poreux. Pour des nombres de Péclet inférieurs à 1, nous avons une concentration en sel uniforme sur toute la hauteur de l'échantillon et donc la cristallisation peut avoir lieu sur toute la hauteur, comme schématisé dans la Figure 1.6.

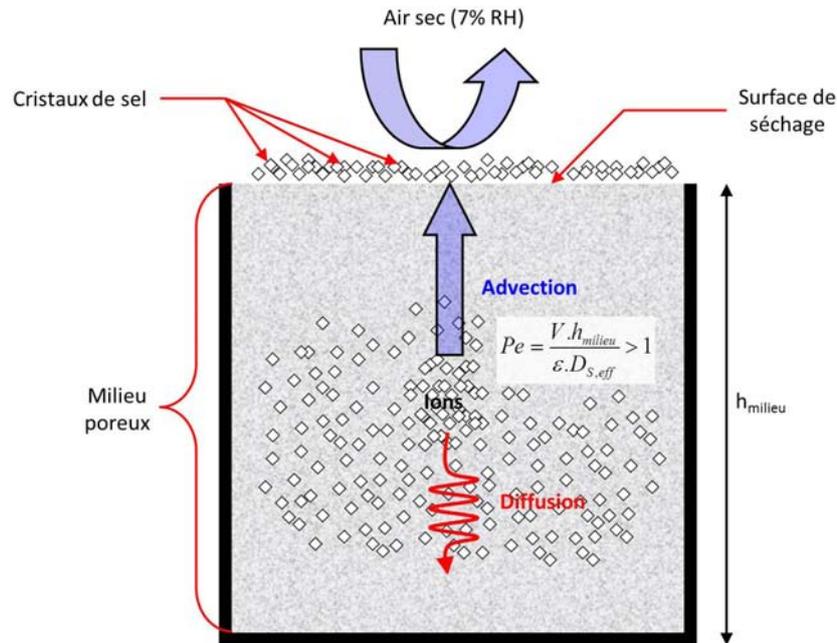


Figure 1.6. – Lorsque le nombre de Péclet, qui quantifie le rapport entre les mécanismes advectif et diffusif de transport des ions dissous, est supérieur à 1, on a accumulation progressive de ces derniers au voisinage du front d'évaporation.

Maintenant que nous avons introduit ces concepts très généraux, venons en à la description de ce qui se passe dans des cas à nombres de Péclet supérieur à 1, lorsque la cristallisation se produit à la surface du milieu poreux sous la forme d'efflorescences cristallines. Couramment, nous pouvons observer ces structures salines en surface des milieux poreux, voir Figure 1.7. Le cas où la cristallisation apparaît au sein du milieu poreux (on parle alors de subflorescences) n'est pas moins intéressant, surtout lorsque l'on s'intéresse à l'effet de cette cristallisation sur la tenue mécanique du matériau, mais il n'est pas abordé ici.



Figure 1.7. – Exemples de formation d'efflorescences. **(a)** : Dans la paroi interne d'un bunker à Juno Beach en Normandie, nous pouvons apercevoir des cristaux qui couvrent partiellement la surface du béton armé. **(b)** : Dans le désert de sel de Salinas Grandes à Jujuy en Argentine un ancien lac d'eau salée et actuellement en exploitation, nous pouvons remarquer des structures salines qui forment un pavage hexagonal sur toute la surface du désert¹.

1.2 CRISTALLISATION : FORMATION D'EFFLORESCENCES

Au sein du groupe GEMP, le travail de Stéphanie Veran (thèse soutenue en 2011) a véritablement lancé la thématique de recherche sur la cristallisation. S'en est également suivi la thèse de Faiza Hidri (soutenue en 2013). Le travail que nous présentons s'inscrit, dans une certaine mesure, dans la continuité de ces travaux.

Le travail de Stéphanie Veran, à la fois expérimental et numérique, a essentiellement porté sur la croissance d'efflorescences sur des mèches poreuses saturées en solution saline. Au niveau expérimental, il a posé les bases des études menées depuis au sein de GEMP. Les expériences se font typiquement en visualisant en cours de séchage (configuration d'*evaporation-wicking* dans le cadre du travail de Stéphanie Veran) la surface de milieux poreux modèles (mèches constituées d'empilements de billes monodisperses), en atmosphère contrôlée en humidité et en température, Figure 1.8. Le terme efflorescence désigne les structures cristallines apparaissant à la surface évaporative. Elles apparaissent de manière discrète à la surface et leur forme fait penser à de petits choux-fleurs, voir Figure 1.9. Il est important de noter que ces structures sont poreuses, voir Figure 1.10, et croissent vraisemblablement par déposition successive de couches de sel sur leur partie supérieure.

Les visualisations directes de la globalité de la surface évaporative ne sont pas aussi simples qu'elles en ont l'air, du fait du peu de contraste entre le sel et le substrat et de la nature très réfléchissante des cristaux qui s'y forment en surface. Ces observations qualitatives peuvent être néanmoins corrélées à l'évolution du flux d'évaporation, obtenu par analyse d'une courbe de pesée. Outre la nature du substrat

1. Source : <http://www.argentina.travel/fr/xp/des-couleurs-de-la-quebrada-au-blanc-de-la-puna-salines-grandes/4418#.VxCvtnpApuo>

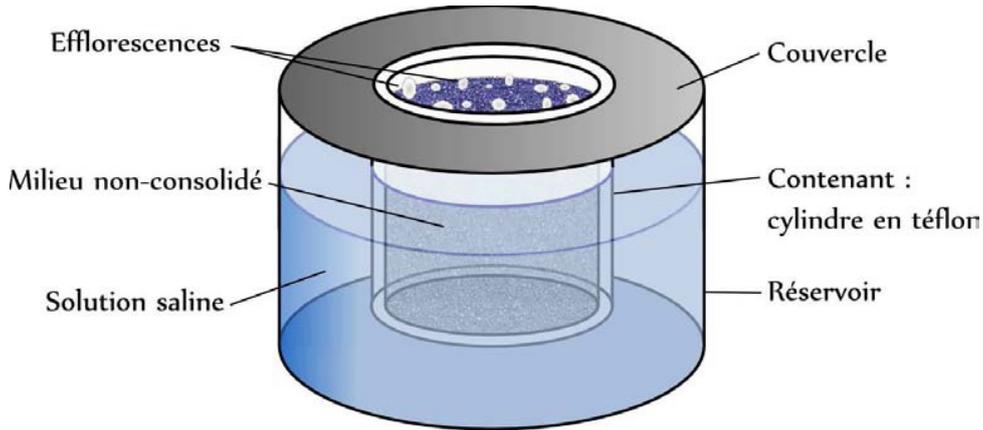


Figure 1.8. – Configuration expérimentale de type évaporation-wicking, étudiée par Stéphanie Veran. Il faut noter que le fond du contenant du milieu poreux non-consolidé (un lit de bille typiquement) est une grille en nylon, ce qui permet l’imbibition du lit de bille par la solution et la réalisation effective de la situation de mèche. Par ailleurs, il faut noter l’existence d’un “ciel”, dont la hauteur peut être changée, entre la surface de la mèche poreuse (au niveau de laquelle poussent les efflorescences) et le couvercle.

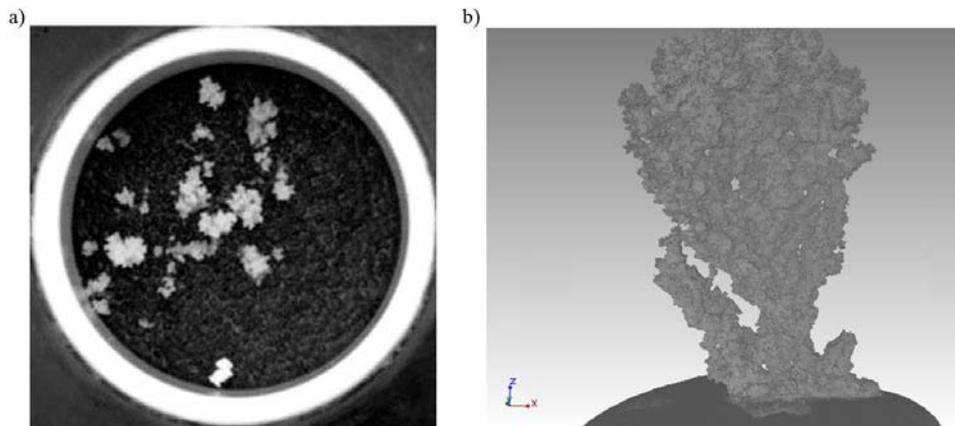
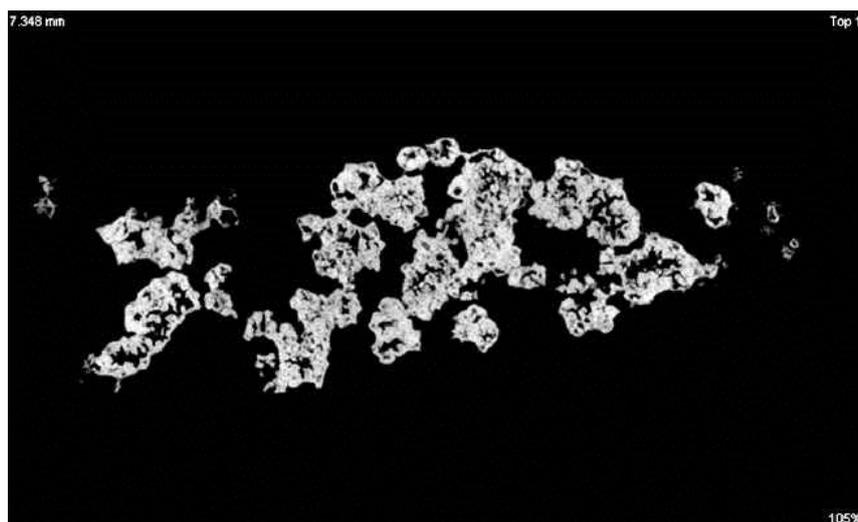
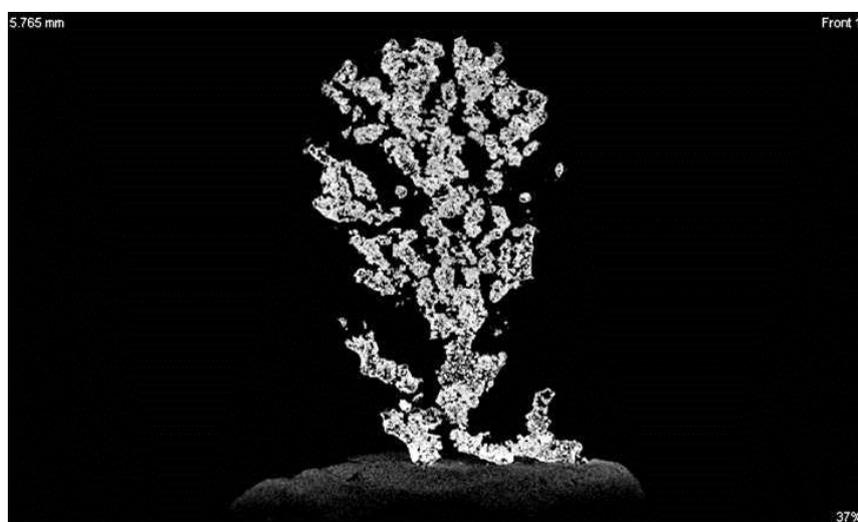


Figure 1.9. – Efflorescences à la surface d’une mèche poreuse constituée d’un empilement de billes de 1 mm de diamètre. a) Vue de dessus de la mèche, typique des observations réalisées par Stéphanie Veran. Les efflorescences sont les petits spots blancs et ramifiés, se détachant sur le lit de billes, plus sombre. b) Reconstruction 3D obtenue après tomographie à rayons X d’une efflorescence. La structure ramifiée peut faire penser à celle d’un chou-fleur.

poreux, un second paramètre de contrôle de l’expérience est le flux d’évaporation, sur lequel on peut jouer en modifiant l’humidité et/ou la température ambiante, voire en introduisant une résistance diffusive à l’évaporation sous la forme d’un espace (que l’on nomme “ciel”) entre la surface poreuse et le sommet du contenant, cf. Figure 1.8.



(a)



(b)

Figure 1.10. – Deux coupes obtenues après tomographie à rayons X d’une efflorescence typique. L’extrême ramification est clairement visible et on note que les choux-fleurs sont également poreux. De telles efflorescences sont imbibées de solution saline, au cours de leur croissance sur le substrat.

Un aspect important du travail de S. Veran a concerné la localisation des efflorescences et le lien avec la distribution de la densité du flux d’évaporation à la surface de la mèche. Un point clef est la compréhension du rôle du champ de vitesse fluide dans le milieu poreux, qui est affecté par la distribution de la densité du flux d’évaporation à la surface de la mèche et aussi par d’éventuelles hétérogénéités (en terme de porosité et/ou de perméabilité) dans la nature de la mèche. Des mèches hétérogènes ont été utilisées lors de la thèse de S. Veran, puis également lors du travail de F. Hidri, notamment en séchage [Veran-Tissoires et al., 2012a] (voir Figure 1.11). Concernant le premier point, les expériences montrent que lorsque le ciel n’est pas assez important, les efflorescences apparaissent sous forme discrète à

la périphérie de la mèche car le flux d'évaporation y est localement plus important (d'où un effet convectif local plus marqué). Par ailleurs, une fois apparues, les efflorescences continuent de croître de manière discrète. C'est dû principalement à deux mécanismes. Tout d'abord, il faut rappeler que les efflorescences sont des structures poreuses, comme mentionné ci-dessus. Le pompage capillaire de la solution saline depuis la mèche vers les efflorescences ré-organise le champ de concentration en sel dans la mèche et déplete en sel les régions situées entre les efflorescences. De plus, il y a un effet d'écrantage par les efflorescences ("screening") du flux d'évaporation entre celles-ci, qui diminue localement le flux d'évaporation au niveau des zones de la surface de la mèche non couvertes d'efflorescences. Ces deux mécanismes ont été confirmés par des études numériques du champ de concentration en sel dissous dans la mèche, lorsque des efflorescences sont présentes en surface.

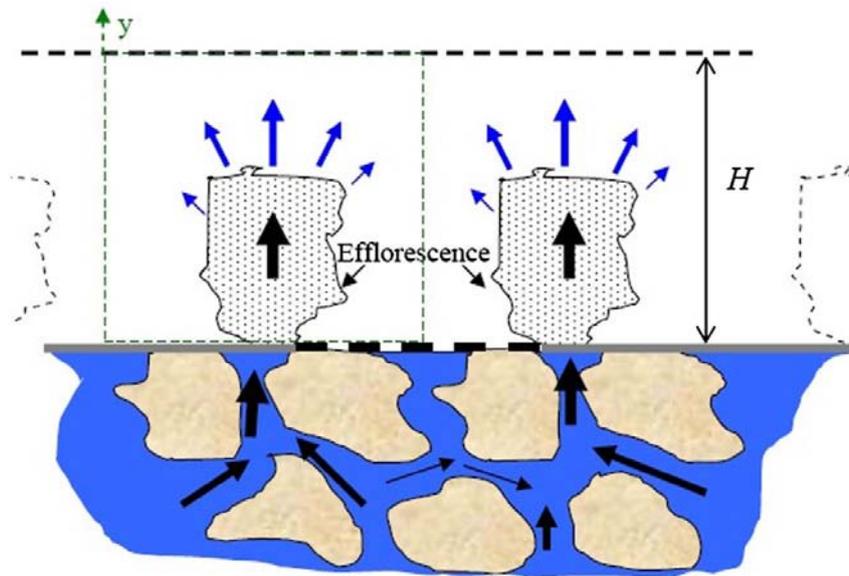


Figure 1.11. – L'efflorescence poreuse pompe par capillarité la solution saline depuis le substrat vers sa surface externe. L'évaporation y provoque le dépôt des ions en solution, d'où la croissance de l'efflorescence. L'évaporation au niveau de la surface externe des efflorescence "écran" celle se produisant au niveau de la surface du substrat poreux [Veran-Tissoires et al., 2012b].

1.2.1 Transition chou-fleur/croûte

Suite aux travaux évoqués ci-dessus, un résultat marquant a ensuite été obtenu en collaboration avec Nour Sghaier de l'ENI de Tunis. Eloukabi et al. [2013] ont en effet montré que la structure des efflorescences obtenues (en séchage ou en situation de mèche) dépendait de manière cruciale des caractéristiques du milieu poreux à la surface duquel elles se développent, confirmant un résultat déjà obtenu de manière préliminaire lors de la thèse de S. Veran.

Sur un lit de billes sphériques de tailles supérieures à quelques dizaines de microns (et aussi sur des matériaux poreux frittés avec des tailles de pore supérieures à

quelques dizaines de microns) on observe l'apparition d'efflorescences de type "chou-fleur" (*patchy efflorescence*), réparties de manière discrète à la surface du poreux, voir Figure 1.12a. Lorsque la taille des pores du substrat poreux est de l'ordre $O(1 - 10)$ microns, on observe au contraire la formation d'une fine "croûte" compacte de sel (*crusty efflorescence*), voir Figure 1.12b, dont une des signatures caractéristiques est de provoquer une baisse significative du flux d'évaporation, voire de l'annuler complètement.

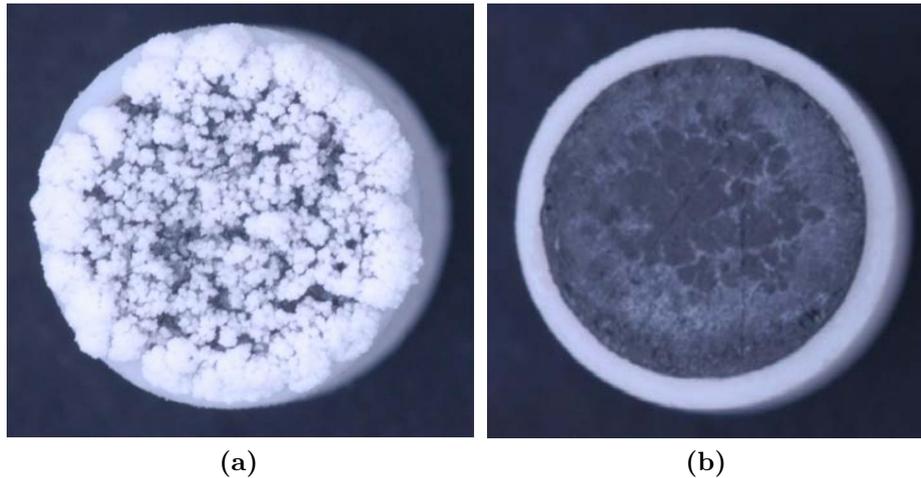


Figure 1.12. – Efflorescences à la surface d'une mèche poreuse, obtenues en situation de séchage. **(a)** Efflorescences de type chou-fleur. **(b)** Efflorescences de type croûte. Le substrat a été traité avec un spray de graphite avant imbibition et séchage, ce qui permet d'avoir un contraste satisfaisant entre celui-ci et les cristaux de sel. Ceci reste insuffisant pour visualiser de manière convaincante, sur ce genre de photos, la fine croûte présente dans le cas **(b)**.

A ce jour, la seule tentative d'explication de la transition chou-fleur/croûte est proposée dans Veran-Tissoires and Prat [2014]. La principale hypothèse du modèle est que la dimension caractéristique des pores de l'efflorescence est liée à la taille typique des pores du substrat sur lequel l'efflorescence se forme. Les ingrédients physiques sont similaires à ceux déjà présentés pour l'évaporation d'un liquide pur en poreux. L'écoulement dans l'efflorescence est provoqué par un pompage capillaire auquel s'oppose une perte de charge hydrostatique et une perte de charge provoquée par la résistance visqueuse à l'écoulement. Si les pores de l'efflorescence sont suffisamment petits (pour des tailles de pores du substrat faibles), les effets visqueux limitent l'ascension capillaire et ceci promeut une croissance de l'efflorescence latérale et donc l'apparition d'une efflorescence de type croûte plutôt que de type chou-fleur. Ce modèle suggère aussi que la transition chou-fleur/croûte doit pouvoir s'obtenir à substrat fixé en jouant sur le taux d'évaporation, une plus grande demande évaporative augmentant la vitesse au sein de l'efflorescence et donc potentiellement les effets visqueux responsables de la transition.

1.3 OBJECTIFS ET PLAN DE LA THÈSE

Le travail présenté dans ce manuscrit est avant tout un travail expérimental. Le programme proposé est tout d'abord d'étudier expérimentalement l'évaporation de solution aqueuse de $NaCl$ en milieu poreux, dans des configurations de séchage. Nous nous intéresserons à des milieux poreux modèles (empilements de billes de verres, mèche poreuse en verre fritté) dans lequel on fera varier la taille des pores en maintenant des conditions externes d'évaporation maîtrisées et caractérisées. Il s'agira en particulier d'étudier les variations de structure des efflorescences en fonction de la taille caractéristique du substrat et des conditions d'évaporation.

Une première étape à notre travail est donc de bien caractériser la transition chou-fleur/croûte, en établissant un diagramme de phase présentant les différents types d'efflorescences obtenues, en fonction des paramètres de contrôle (taille des pores et flux d'évaporation). Cependant, l'essentiel est d'être capable d'expliquer ce diagramme en mettant le doigt sur les raisons physiques de cette transition. Ceci passe par une caractérisation aussi précise que possible de la morphologie des croûtes et de leurs propriétés effectives de transfert, en utilisant au mieux les nouvelles possibilités de caractérisation de micro-structures poreuses au niveau toulousain (microtomographie à rayons X notamment). Ainsi, les moyens et techniques expérimentales sont tout d'abord présentés dans le Chapitre 2. Les résultats de nos expériences de séchage sont donnés dans le Chapitre 3, la formation de croûtes et l'effet résultant sur la cinétique d'évaporation est bien caractérisé. Le Chapitre 4 propose un premier essai de modélisation/explication théorique de ces résultats.

Dans le Chapitre 5, une nouvelle configuration permettant d'étudier la croissance de structures salines sur un substrat est proposée. Il s'agit d'une expérience dite de "creeping", le long d'un tube capillaire en verre. Nous verrons en début de chapitre les motivations qui nous ont conduit à aboutir à ce dispositif. S'il semble assez éloigné de notre problématique de départ (séchage et formation de croûte), une bonne partie des problématiques fondamentales qu'il permet d'étudier (relation structure interne / mécanismes de croissance des efflorescences) sont en lien direct avec la partie précédente.

Des travaux numériques préliminaires visant à mieux comprendre cette configuration sont présentés en Chapitre 6. Enfin, conclusions et perspectives de notre travail sont données dans un Chapitre final.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Sommaire

2.1	Milieus poreux modèles	13
2.1.1	Pastilles de verre fritté	14
2.1.2	Empilements de billes en verre polydisperses	15
2.1.3	Protocole de nettoyage	17
2.2	Solution saline de <i>NaCl</i>	18
2.3	Expérience d'évaporation : dispositif expérimental et mesures .	19
2.4	Techniques d'imagerie utilisées après l'expérience de séchage . .	22
2.4.1	Micro-tomographie à rayons X	23
2.4.2	Microscopie électronique à balayage	25
2.4.3	Scanner 3D à lumière structurée	27

Le travail présenté dans ce manuscrit est essentiellement expérimental. Nous avons mis au point des expériences qui balayent différents paramètres (type de substrat, conditions environnementales,...) tout en gardant une configuration d'acquisition commune à toutes les expériences. En effet, les dispositifs expérimentaux utilisés permettent tous le suivi de l'évaporation d'une solution saline de *NaCl* présente dans un milieu poreux modèle, par pesée et par visualisation directe à l'aide d'un appareil photo. Des informations complémentaires pourront être obtenues grâce à des techniques d'imagerie plus sophistiquées : micro-tomographie à rayons X, microscopie électronique à balayage et scanner de surface.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les méthodologies communes à chacune des expériences (milieu poreux modèles, préparation des échantillons, acquisition des données, etc...) ainsi que les moyens expérimentaux à notre disposition.

2.1 MILIEUX POREUX MODÈLES

Pour nos différentes expériences, nous utilisons des substrats poreux modèles : des pastilles de verre fritté et des empilements de billes en verre. Nous les présentons ci-dessous, avant de préciser le protocole de nettoyage, préliminaire à toute expérience.

2.1.1 Pastilles de verre fritté

Nous avons utilisé dans un premier temps des pastilles de verre fritté (borosilicate et en verre de quartz) fabriquées par ROBU®. Chaque pastille de forme cylindrique mesure $10,0 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ de hauteur et a un diamètre de $10,0 \text{ mm} \pm 0,25 \text{ mm}$ (cf Fig. 2.1a). Avant chaque expérience, nous avons utilisé le lubrifiant graphite sec ORAPI® en spray sur la surface de la pastille, ceci afin de pouvoir obtenir un meilleur contraste entre le substrat et les efflorescences salines. L'utilisation de ce traitement n'affecte pas les propriétés des pastilles (cf. Annexe C).

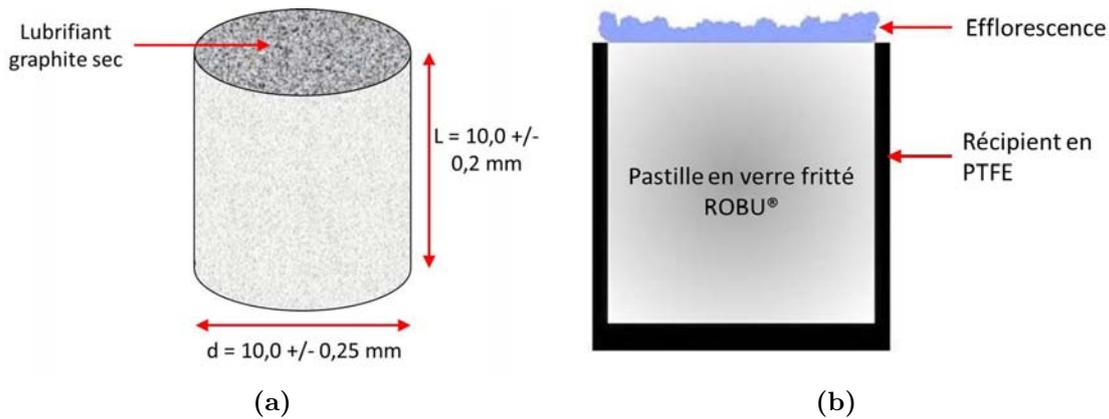


Figure 2.1. – (a) : Dimensions des pastilles ROBU® utilisées dans les expériences. (b) : Représentation schématique en coupe de la pastille poreuse et du puits en PTFE.

Nous avons employé plusieurs types de pastilles dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.1. Nous avons comparé la valeur de la porosité donnée par le fabricant à celle que nous avons mesurée. Pour ce faire, nous avons saturé totalement la pastille avec de l'eau distillée et nous avons effectué un séchage complet de la pastille saturée. Avec la différence de poids entre la pastille saturée et la pastille sèche, nous pouvons déterminer le volume d'eau présent dans les pores V_{pores} . Nous appliquons ensuite la relation (2.1) pour trouver la valeur de la porosité ε , dans laquelle V_{tot} est le volume total de la pastille :

$$\varepsilon = \frac{V_{pores}}{V_{tot}}. \quad (2.1)$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.1. On constate que la porosité est très proche de celle donnée par le fabricant sauf pour la classe 5, où nous trouvons une différence de 11% entre les deux valeurs. La différence des valeurs de porosité peut s'expliquer par la méthode de mesure, par la taille de l'échantillon utilisé, ou tout simplement, par la fabrication de la pastille. Nous avons effectué une microtomographie à rayons X sur une autre pastille de la même classe 5, et nous avons constaté que la pastille n'avait pas une porosité homogène, comme le montre la Figure 2.2. C'est pour cela que nous utiliserons par la suite les valeurs moyennes mesurées sur les pastilles utilisées, particulièrement pour la classe 5.

Classe	Taille des pores fabricant (μm)	Porosité fabricant	Porosité moyenne mesurée	Perméabilité fabricant (mDarcy)
0	160-250	33%	29%	124 711.00
1	100-160	34%	38%	45 060.00
4	10-16	42%	40%	1 729.56
5	1.0-1.6	48%	59%	152.60

Table 2.1. – Propriétés données par le constructeur ROBU pour les pastilles de verre fritté VitraPOR® utilisées lors des expériences. Source : www.robuglas.com/.

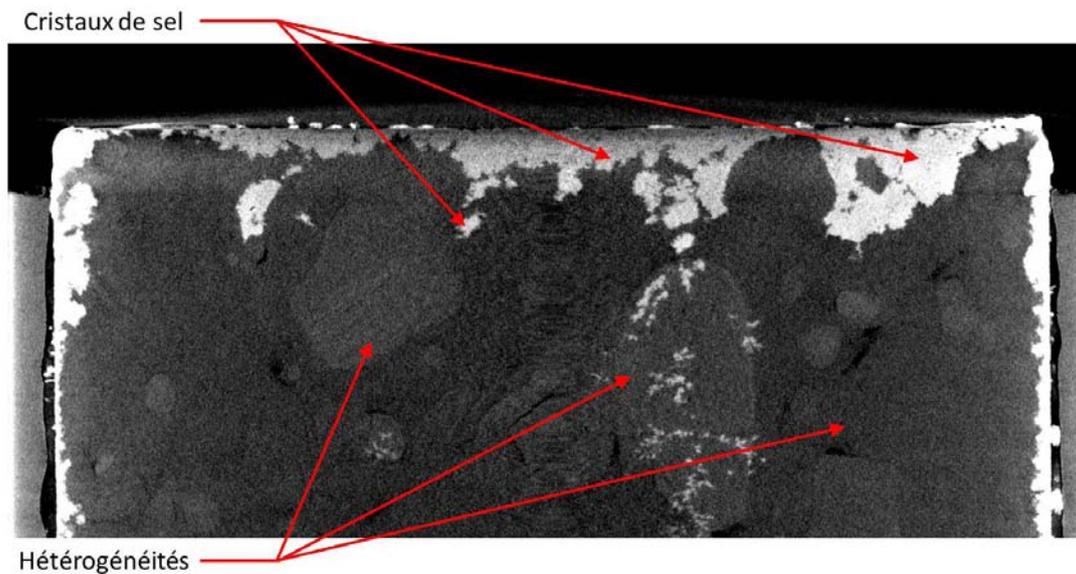


Figure 2.2. – Coupe suivant le plan XZ d'un scan d'une pastille ROBU de classe 5 avec le micro-tomographe de la Fédération FERMaT. Cette pastille a été utilisée pour une expérience de séchage de solution saline avec formation de subflorescences. Nous pouvons voir sur cette coupe, les cristaux de sel en blanc et en gris la pastille poreuse. C'est la différence de contraste dans la partie grise qui nous fait constater la présence d'hétérogénéités dans la structure interne du substrat.

Pour finir, signalons que lorsqu'elle est utilisée pour une expérience de séchage, une pastille de verre fritté est mise dans un "puits" en PTFE (PolyTétraFluoroÉthylène, commercialisé sous le nom de Téflon) afin que l'évaporation ne se produise uniquement sur sa surface supérieure, voir Figure 2.1b.

2.1.2 Empilements de billes en verre polydisperses

Les micro-billes de verre que nous avons utilisées sont distribuées par Minéralex et commercialisées pour le nettoyage de surfaces sensibles. Nous avons employé trois granulométries de billes : 1 – 50 μm , 40 – 70 μm et 70 – 110 μm . Ces billes sont

empilées dans un “puits” cylindrique en PTFE dont les dimensions intérieures sont données dans la Figure 2.3a. Plus précisément, les billes sont d’abord immergées dans la solution saline, puis placées sous vide afin d’enlever les bulles d’air présentes entre elles. Nous versons ensuite délicatement les billes dans le récipient en PTFE. Nous agitons légèrement pour augmenter la compacité de l’empilement et nous enlevons le surplus de fluide à la surface à l’aide d’une seringue.

Afin de garder une densité de flux d’évaporation homogène sur la surface évaporative, nous utilisons un chapeau amovible en PTFE qui assure un ciel δ de 15 mm (représenté dans la Figure 2.3b). Ce système de chapeau amovible facilitera également par la suite l’acquisition de la topographie de la surface à l’aide d’un scanner 3D.

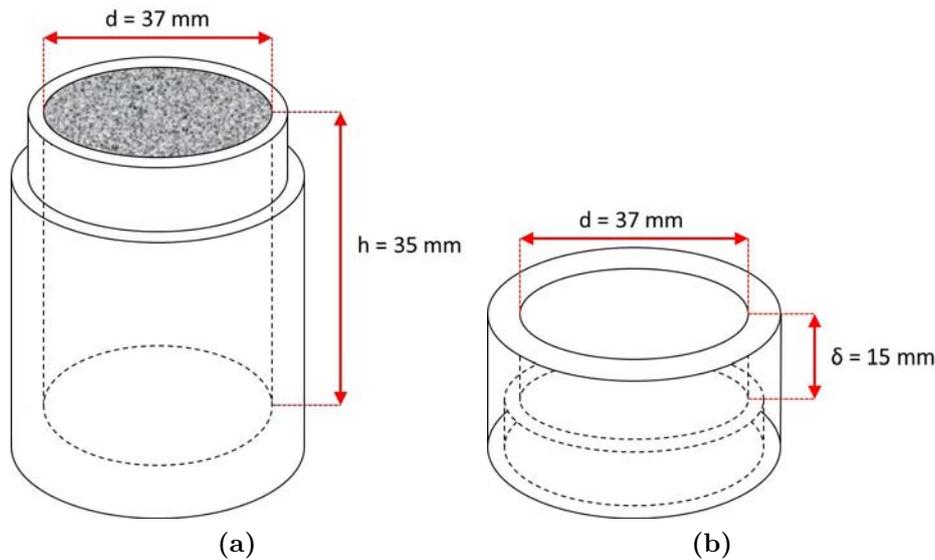


Figure 2.3. – (a) : Puits cylindrique en PTFE contenant les micro-billes polydisperses en verre utilisées.(b) : Chapeau amovible qui assure un ciel δ de 15 mm.

Un flux d’évaporation non uniforme à la surface peut donc être induit par un ciel δ absent ou faible. Un autre facteur pouvant générer ceci est une fluctuation de porosité dans la zone en contact avec le contenant. Divers travaux sur des modèles de porosité près de la paroi pour un empilement aléatoire de billes mono-disperses montrent que la porosité varie fortement près de la paroi du cylindre pour se stabiliser au-delà d’une distance équivalente à quatre diamètres de sphère. Nous citons notamment les récents travaux de Mueller [Mueller, 1991, 2010, 2012]. Des travaux sur les empilements avec deux tailles de billes nous montrent que les billes de plus petite taille peuvent venir remplir l’espace disponible laissé par l’empilement initial des billes de grande taille, ce qui fait donc baisser la valeur de la porosité dans l’empilement. O’Toole and Hudson [2011] nous montrent que la porosité de l’empilement est liée au rapport des rayons des deux tailles billes. Les études théoriques sur des empilements aléatoires d’une distribution poly-disperse sont plus rares, mais nous pouvons avoir une distribution de la porosité plus uniforme sur toute la surface, y compris près de la paroi. Par la suite, nous supposons que la porosité varie très

peu dans le milieu poreux donc nous pourrons utiliser la porosité calculée à partir des expériences de séchage à l'eau pure.

Détermination de la porosité des empilements de billes

Afin de pouvoir calculer les valeurs de la porosité ε des empilements obtenus pour chaque taille de billes, nous utilisons les expériences de séchage à l'eau pure (détaillées dans le chapitre suivant). La porosité est définie par :

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{tot}}} \quad (2.2)$$

où V_{pores} est le volume des pores dans l'échantillon et V_{tot} est le volume total de l'échantillon. Le volume total est défini par les dimensions de l'échantillon : 35 mm de haut et 37 mm de diamètre. V_{pores} peut être défini par :

$$V_{\text{pores}} = \frac{m_{\text{eau}}(t = 0)}{\rho_{\text{eau}}} \quad (2.3)$$

où $m_{\text{eau}}(t = 0)$ est la masse d'eau saturant l'échantillon en début d'expérience de séchage à l'eau. La plupart des expériences de séchage à l'eau pure, sont conduites jusqu'à un séchage intégral de l'échantillon. La masse totale des billes et du puits, m_0 , est constante au cours du temps et peut être mesurée en fin d'expérience. La porosité de l'empilement est alors donnée par

$$\Rightarrow \varepsilon = \frac{m_{\text{mes}}(t = 0) - m_0}{\rho_{\text{eau}} V_{\text{tot}}} \quad (2.4)$$

où $m_{\text{mes}}(t = 0)$ est la masse totale mesurée en début d'expérience ($= m_{\text{eau}}(t = 0) + m_0$). Les valeurs de la porosité ainsi obtenues pour chaque taille de billes sont récapitulées dans le Tableau 2.2.

Taille des billes	1 – 50 μm	40 – 70 μm	70 – 110 μm
Porosité	0.345	0.382	0.384

Table 2.2. – Porosité ε des empilements de billes calculée à partir des expériences de séchage à l'eau pure.

2.1.3 Protocole de nettoyage

Avant toute expérience, pour préparer notre substrat nous réalisons une étape de nettoyage afin d'éliminer les poussières et possibles traces de produits organiques liées à la fabrication, au transport et/ou à la manipulation du substrat. L'agent de nettoyage utilisé est le DECON® 90, un tensioactif/décontaminant radioactif, utilisé principalement dans des applications médicales, de laboratoire et industrielles spécialisées. Ce produit est distribué sous forme de concentré liquide à diluer dans l'eau. Le protocole complet de nettoyage est décrit ci-dessous :

1. Nettoyer le bécher qui contiendra le substrat avec du savon et de l'eau du robinet.
2. Préparer un mélange de 5% volumique de DECON 90 avec 95% d'eau (distillée ou filtrée) dans le bécher.
3. Mettre le substrat dans le bécher avec le mélange au DECON 90. Si le substrat utilisé est composé de billes en verre, une utilisation du bain à ultrasons est préconisée pour ainsi pouvoir mieux enlever les traces organiques qui pourraient se trouver entre les billes de verre en contact entre elles. Pour ce faire, régler le bain à ultrasons à une température d'environ 55°C pendant 1 à 2 heures.
4. Le rinçage se fait en diluant progressivement le mélange avec de l'eau distillée ou filtrée jusqu'à disparation de l'agent nettoyant.
5. Pour obtenir un meilleur nettoyage, à chaque rinçage, utiliser le bain à ultrasons pendant 1 heure environ.
6. Pour sécher le substrat, utiliser l'air comprimé. Dans le cas des billes en verre, un séchage dans une étuve chauffante est souhaitable en remuant de temps en temps.

Avant d'imbiber le substrat avec la solution saline, nous le passons 1 minute dans un nettoyeur à plasma. Après le nettoyage au DECON, cette étape a essentiellement pour but d'"activer" la surface du substrat en verre et de la rendre hydrophile, afin de faciliter son imbibition par la solution, et d'éviter le piégeage de petites bulles d'air qui pourraient être présentes dans les pores. Ce type de traitement se pratique couramment à l'aide d'un plasma à oxygène mais dans notre laboratoire, nous utilisons l'air ambiant, ce qui donne des résultats suffisants pour notre usage (les surfaces de verre activées sont parfaitement mouillantes en sortie du nettoyeur à plasma).

2.2 SOLUTION SALINE DE $NaCl$

Nous utilisons dans notre travail des solutions aqueuses de chlorure de sodium ($NaCl$). En effet, dans la plupart des applications qui se rapportent à notre étude, le sel présent majoritairement est le $NaCl$, sous sa forme en solution d'ions Na^+ et Cl^- . De plus, sa forme cristalline est dite anhydre, ce qui veut dire que le cristal ne contient pas (ou presque pas) d'eau et sa solubilité dépend peu de la température.

Pour la préparation de la solution de chlorure de sodium, nous utilisons le chlorure de sodium commercialisé par SIGMA-ALDRICH sous forme de poudre. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le Tableau 2.3. Nous utilisons préférentiellement de l'eau distillée mais l'utilisation d'eau issue d'un filtrage par cartouche dé-ionisante n'est pas contre-indiquée. En effet, nous n'avons pas observé de différences dans des expériences préliminaires ayant comme seul paramètre d'étude l'eau utilisée dans la préparation de la solution.

Nous travaillons à une concentration proche de la saturation afin de démarrer le processus de cristallisation le plus rapidement possible. La concentration initiale

Chlorure de sodium	
Formule brute	$NaCl$
Apparence	poudre blanche, cristaux cubiques à faces lisses
Masse molaire	58.443 ± 0.002 g/mol
Température de fusion	801°C
Nom du cristal	Halite
Forme cristalline	Cubique
Solubilité	358.5 g.l ⁻¹ pour l'eau à 20°C
Masse volumique	2.163 g.cm ⁻³ à 20°C
Viscosité dynamique	1.93 mPa.s pour une solution aqueuse saturée
Pression de vapeur	0.02337 bars à 20°C pour une solution aqueuse saturée

Table 2.3. – Propriétés physico-chimiques du chlorure de sodium commercialisé par SIGMA-ALDRICH et utilisé pour la préparation de la solution saline.

pour chaque expérience est donc de 25 g de $NaCl$ pour 100 g de solution soit une fraction massique $\chi_s = 25\%$, sachant que la fraction massique d'une solution saturée est $\chi_{s,sat} = 26.4\%$ de $NaCl$.

La valeur de la masse volumique de la solution saline est tabulée dans la littérature (cf. Figure 2.4). Les données pertinentes pour notre étude sont finalement récapitulées ci-dessous :

$$\chi_s = \frac{m_{NaCl}}{m_{sol}} = 0.25 \quad (2.5)$$

$$\rho_{sol} = 1190 \text{ kg/m}^3 \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad (2.6)$$

$$\rho_{eau} = 1000 \text{ kg/m}^3 \text{ à } 20^\circ\text{C}. \quad (2.7)$$

2.3 EXPÉRIENCE D'ÉVAPORATION : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MESURES

Dans cette section, nous présenterons les moyens expérimentaux génériques mis en œuvre pendant les expériences d'évaporation.

La Figure 2.5 nous montre un dispositif expérimental type. L'échantillon est positionné à l'intérieur d'une enceinte fermée en plexiglas où l'humidité relative, notée φ , et la température sont contrôlées. La régulation en hygrométrie est effectuée grâce à des solutions salines hygroscopiques déposées dans le fond de l'enceinte (cf. Fig.2.6).

L'enceinte est placée dans une pièce climatisée où la température est régulée à environ 21°C pendant toute la durée de l'expérience. L'hygrométrie et la température à l'intérieur de l'enceinte sont suivies à l'aide d'un capteur HygroPalm - HP21 de ROTRONIC et les données sont enregistrées à intervalle de temps donné sur un ordinateur portable. Avant tout début d'expérience, deux ventilateurs brassent l'air

% NaCl en poids de solution	Densité	NaCl g/l de solution	H ₂ O g/l de solution	NaCl g/1000 g d'eau	TEMPERATURE DE CONGELATION
1	1.0053	10	995	10.10	
2	1.0124	20	992	20.41	- 1.2
3	1.0196	31	989	30.93	- 1.9
4	1.0268	41	986	41.67	- 2.5
5	1.0340	52	982	52.63	- 3.18
6	1.0413	62	979	63.83	- 3.5
7	1.0486	73	975	75.27	- 4.7
8	1.0559	84	971	86.96	- 5.1
9	1.0633	96	968	98.90	- 6
10	1.0707	107	964	111.11	- 6.6
11	1.0782	119	960	123.60	- 7.8
12	1.0857	130	955	136.36	- 8.3
13	1.0932	142	951	149.43	- 9.95
14	1.1008	154	947	162.79	- 10.2
15	1.1085	166	942	176.47	- 11.4
16	1.1162	179	938	190.48	- 12
17	1.1240	191	933	204.82	- 13
18	1.1319	204	928	219.51	- 14
19	1.1398	217	923	234.57	- 15.5
20	1.1478	230	918	250.00	- 16.2
21	1.1559	243	913	265.82	- 17.5
22	1.1640	256	908	282.05	- 19
23	1.1722	270	903	298.70	- 20.7
23.31	1.1780	275		303.92	- 21.12
					TEMPERATURE D'APPARITION DU DIHYDRATE
24	1.1804	283	897	315.79	- 15.8
25	1.1888	297	892	333.33	- 8
26	1.1972	311	886	351.35	- 1.5
26.43	1.2008	317	883	359.25	0,1

Densité des saumures

Figure 2.4. – Composition et densité des solutions de chlorure de sodium à 20°C. Source : http://www.viabilite-hivernale.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/table_cle244955.pdf

interne de l'enceinte dans le but d'homogénéiser l'humidité relative et la température. Ils sont arrêtés dès que l'expérience et l'acquisition des données débutent, afin que les petites vibrations que leur mouvement engendre ne perturbent pas le suivi de la masse de l'échantillon par pesée.

L'échantillon est placé sur un plateau de pesée, lui-même posé sur une balance de précision METTLER TOLEDO MS-603S (pouvant mesurer jusqu'à une variation de poids de 1 mg), placée à l'extérieur de l'enceinte. Le plateau de pesée est donc désolidarisé de l'enceinte afin de suivre la cinétique d'évaporation sans perturber les conditions du phénomène. Afin de pouvoir suivre le développement des cristaux à la surface du substrat, nous utilisons un appareil photo numérique reflex. Le système

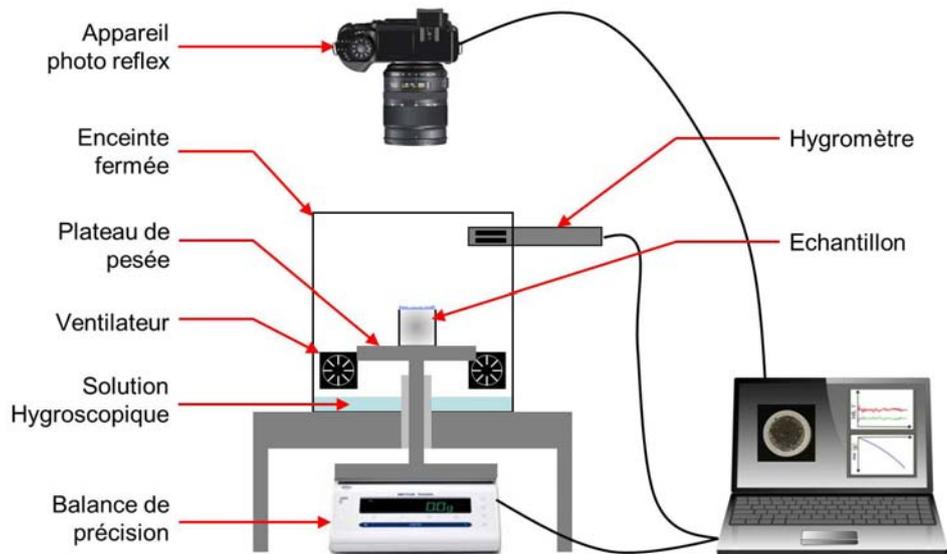


Figure 2.5. – Schéma type d'une expérience d'évaporation avec le système complet d'acquisition.

Table 1
Equilibrium relative humidity values for selected saturated aqueous salt solutions

t °C	Relative humidity %										
	HFP 4 Caesium Fluoride (7)	HFP 7 Lithium Bromide (7)	HFP 12 Lithium Chloride (7)	HFP 23 Potassium Acetate (7)	HFP 33 Magnesium Chloride (7)	HFP 43 Potassium Carbonate (7)	HFP 59 Sodium Bromide (7)	HFP 70 Potassium Iodide (7)	HFP 75 Sodium Chloride (8)	HFP 85 Potassium Chloride (7)	HFP 98 Potassium Sulfate (7)
5	–	7.4 ± 0.8	13 ⁽³⁾	–	33.6 ± 0.3	43.1 ± 0.5	63.5 ± 0.8	73.3 ± 0.4	75.7 ± 0.3	87.7 ± 0.5	98.5 ± 1.0
10	–	7.1 ± 0.7	13 ⁽⁴⁾	23.4 ± 0.6	33.5 ± 0.3	43.1 ± 0.4	62.2 ± 0.6	72.1 ± 0.4	75.7 ± 0.3	86.8 ± 0.4	98.2 ± 0.8
15	4.3 ⁽¹⁾ ± 1.4 ⁽²⁾	6.9 ± 0.7	12 ⁽⁵⁾	23.4 ± 0.4	33.3 ± 0.3	43.2 ± 0.4	60.7 ± 0.6	71.0 ± 0.3	75.6 ± 0.2	85.9 ± 0.4	97.9 ± 0.7
20	3.8 ± 1.1	6.6 ± 0.6	12 ⁽⁶⁾	23.1 ± 0.3	33.1 ± 0.2	43.2 ± 0.4	59.1 ± 0.5	69.9 ± 0.3	75.5 ± 0.2	85.1 ± 0.3	97.6 ± 0.6
25	3.4 ± 1.0	6.4 ± 0.6	11.3 ± 0.3	22.5 ± 0.4	32.8 ± 0.2	43.2 ± 0.4	57.6 ± 0.4	68.9 ± 0.3	75.3 ± 0.2	84.2 ± 0.3	97.3 ± 0.5
30	3.0 ± 0.8	6.2 ± 0.5	11.3 ± 0.3	21.6 ± 0.6	32.4 ± 0.2	43.2 ± 0.5	56.0 ± 0.4	67.9 ± 0.3	75.1 ± 0.2	83.6 ± 0.3	97.0 ± 0.4
35	2.7 ± 0.7	6.0 ± 0.5	11.3 ± 0.3	–	32.1 ± 0.2	–	54.6 ± 0.4	67.0 ± 0.3	74.9 ± 0.2	83.0 ± 0.3	96.7 ± 0.4
40	2.4 ± 0.6	5.8 ± 0.4	11.2 ± 0.3	–	31.6 ± 0.2	–	53.2 ± 0.5	66.1 ± 0.3	74.7 ± 0.2	82.3 ± 0.3	96.4 ± 0.4
45	2.2 ± 0.5	5.7 ± 0.4	11.2 ± 0.3	–	31.1 ± 0.2	–	52.0 ± 0.5	65.3 ± 0.3	74.5 ± 0.2	81.7 ± 0.3	96.1 ± 0.4
50	2.1 ± 0.4	5.5 ± 0.4	11.1 ± 0.3	–	30.5 ± 0.2	–	50.9 ± 0.6	64.5 ± 0.3	74.5 ± 0.9	81.2 ± 0.4	95.8 ± 0.5
55	2.0 ± 0.4	5.4 ± 0.3	11.0 ± 0.3	–	29.9 ± 0.2	–	50.2 ± 0.7	63.8 ± 0.4	74.5 ± 0.9	80.7 ± 0.4	–
60	2.0 ± 0.4	5.3 ± 0.3	11.0 ± 0.3	–	29.3 ± 0.2	–	49.7 ± 0.8	63.1 ± 0.4	74.4 ± 0.9	80.3 ± 0.5	–
65	2.1 ± 0.5	5.3 ± 0.3	10.9 ± 0.3	–	28.5 ± 0.3	–	49.5 ± 1.0	62.5 ± 0.4	74.2 ± 0.9	79.9 ± 0.5	–
70	2.2 ± 0.6	5.2 ± 0.3	10.8 ± 0.4	–	27.8 ± 0.3	–	49.7 ± 1.1	61.9 ± 0.4	74.1 ± 0.9	79.5 ± 0.6	–
75	2.4 ± 0.7	5.2 ± 0.2	10.6 ± 0.4	–	26.9 ± 0.3	–	50.3 ± 1.3	61.4 ± 0.5	74.0 ± 0.9	79.2 ± 0.7	–
80	2.6 ± 0.8	5.2 ± 0.2	10.5 ± 0.5	–	26.1 ± 0.4	–	51.4 ± 1.5	61.0 ± 0.5	73.9 ± 0.9	78.9 ± 0.8	–

- 1) HFP : humidity fixed point
- 2) Δ HFP_D : the uncertainties with which the HFP values are reported in literature rounded to 0.1 % (these values can be considered as equivalent to expanded uncertainties calculated with $k = 2$)
- 3) Values dispersion from 11.2 % to 14.0 %
- 4) " " from 11.3 % to 14.3 %
- 5) " " from 11.3 % to 13.8 %
- 6) " " from 11.1 % to 12.6 %
- 7) HFP values according to L. Greenspan [6]
- 8) HFP values according to a) L. Greenspan from 5 °C to 45 °C [6]
b) P.H. Huang and J.R. Whetstone from 50 °C to 80 °C [14]

Figure 2.6. – Valeurs d'équilibre de l'humidité relative pour des solutions saturées de sel en milieu aqueux.

Organisation Internationale de Métrologie Légale [1996]

d'éclairage consiste en un panneau ou anneau de LEDs dont le positionnement exact dépend de la configuration expérimentale. Par exemple, nous avons parfois utilisé un éclairage annulaire et un éclairage annulaire rasant (voir Figure 2.7). Le premier

est posé dans l'axe objectif/échantillon de façon à avoir un éclairage uniforme de la surface. Le deuxième est posé autour de l'échantillon, au niveau de la surface évaporative, et il nous permet d'avoir une meilleure appréciation de la topographie de la surface.

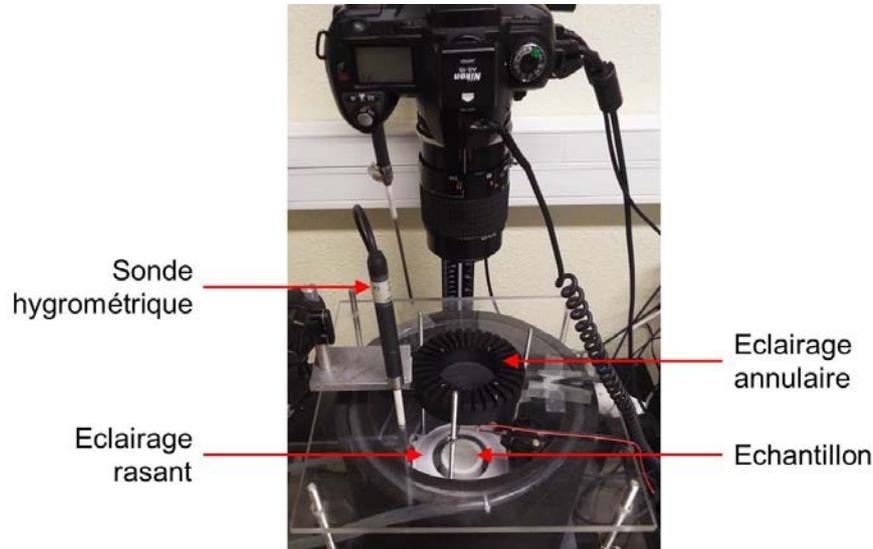


Figure 2.7. – Nous utilisons deux éclairages pour cette étude : un éclairage annulaire et un éclairage annulaire rasant.

L'appareil photo et la balance sont reliés à un ordinateur portable qui enregistre les données avec un intervalle de temps contrôlé entre chaque mesure/prise d'image. Comme nous le verrons, la mesure du poids de l'échantillon au cours du temps nous sera utile pour pouvoir obtenir le taux d'évaporation. D'autre part, les images prises par l'appareil photo nous donneront des informations qualitatives sur la cristallisation se produisant à la surface de l'échantillon.

Finalement, notons que nous avons également utilisé une version modifiée du dispositif générique décrit ci-dessus, en rajoutant un circuit d'eau fermé autour de l'enceinte (voir Figure 2.8) alimenté par un bain thermostaté. De cette façon, nous pouvons imposer une température dans l'enceinte et ainsi imposer différentes conditions d'évaporation.

2.4 TECHNIQUES D'IMAGERIE UTILISÉES APRÈS L'EXPÉRIENCE DE SÉCHAGE

Pour obtenir des informations supplémentaires concernant la structure des efflorescences obtenues à la surface de l'échantillon poreux, nous avons utilisé la microtomographie par rayons X (μ -tomo X) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Nous avons utilisé ces techniques uniquement en fin d'expérience car les conditions expérimentales imposées ne permettent pas de les utiliser en cours d'expérience, comme nous allons le voir. En fin de thèse, nous avons effectué quelques essais prometteurs avec un scanner de surface, qui est lui aussi présenté.

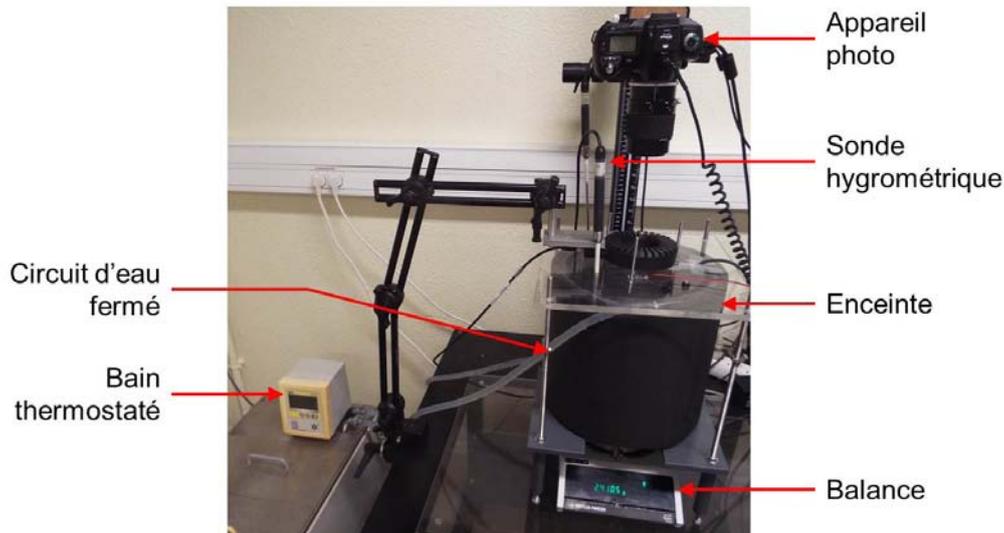


Figure 2.8. – L’enceinte est munie d’un circuit d’eau fermé et régulé en température à l’aide d’un bain thermostaté.

2.4.1 Micro-tomographie à rayons X

La micro-tomographie à rayons X est une technique d’imagerie non destructive utilisée pour étudier la distribution spatiale 3D des différents matériaux composant un échantillon. Pour un matériau poreux de type roche, elle permet par exemple de distinguer l’espace poral de la matrice solide, voire même de séparer au sein de cette dernière les différents composants minéralogiques. C’est donc une technique de choix dans l’étude des milieux poreux, et de plus en plus répandue [Thiery, 2013; Kohout et al., 2006; Wildenschild et al., 2013].

Le principe physique de fonctionnement de la μ -tomo X repose sur l’interaction entre un rayonnement X et la matière que celui-ci traverse. L’échantillon à étudier est placé dans le faisceau de rayons X et on obtient sur le détecteur une image 2D appelée radiographie, qui donne en chaque pixel une intensité reliée à l’intensité émise au niveau de la source par une loi d’atténuation de type Beer-Lambert. L’information obtenue au niveau de chacun des pixels est donc une information intégrée le long du trajet rectiligne suivi par le rayonnement X au sein de l’échantillon, cf. Figure 2.9.

Pour reconstruire une image numérique 3D de l’objet étudié, il est nécessaire d’effectuer une série de radiographies (entre 1000 et 3000) pour différentes positions angulaires de l’échantillon par rapport à l’axe source X-détecteur. Un algorithme de reconstruction permet d’obtenir ensuite une image 3D unique à partir de toutes les radiographies. Le niveau de gris sur chaque voxel de cette image 3D est relié au coefficient d’atténuation local dans l’échantillon, celui-ci dépendant du matériau présent au niveau du voxel considéré. C’est pourquoi on obtient au final un contraste entre les différentes phases ou les différents matériaux présents dans l’échantillon. La visualisation après reconstruction des images 2D, est obtenue en “coupant” l’échantillon dans un plan perpendiculaire à son axe de rotation, cf. Figure 2.10.

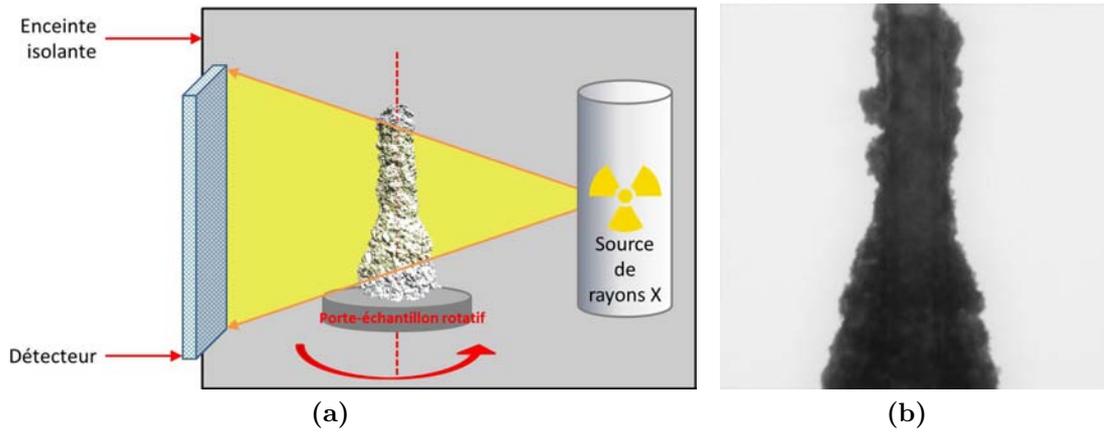


Figure 2.9. – (a) Schéma de fonctionnement de l'imagerie par micro-tomographie à rayons X. Les rayons X émis par la source, traversent l'échantillon positionné sur un porte-échantillon rotatif puis sont captés par un détecteur. À l'aide d'une caméra CCD, nous pouvons obtenir une radiographie du milieu étudié. (b) : Exemple de radiographie obtenue pendant le scan.

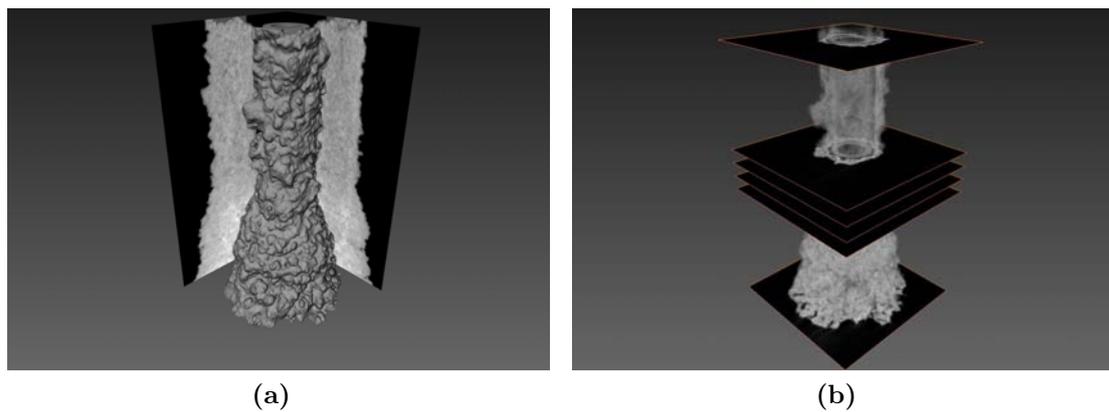


Figure 2.10. – (a) : Rendu volumique d'une image 3D. (b) : À l'aide d'algorithmes de traitement d'images 3D, on peut obtenir des coupes de l'image 3D dans un plan perpendiculaire à l'axe vertical.

Nous avons utilisé au cours de notre travail les deux types de micro-tomographes présentés sur la Figure 2.11. Tout d'abord, le Skyscan 1174 du groupe GEMP. Il s'agit d'un tomographe à rayons X compact. La puissance limitée de sa source à rayons X empêche de travailler avec des échantillons trop volumineux. Par ailleurs, la taille de voxel peut être choisie entre 6 et 30 μm . Dans un second temps, le Phoenix Nanotom de la Fédération de Recherche toulousaine FERMaT. Il s'agit d'un appareil bien plus perfectionné que le Skyscan 1174 et il permet notamment d'atteindre des tailles de voxel de l'ordre du micron, avec un meilleur contraste. Pour nos applications, c'est essentiellement le gain en taille de voxel et donc en résolution spatiale qui est la principale motivation pour travailler avec cet appareil.

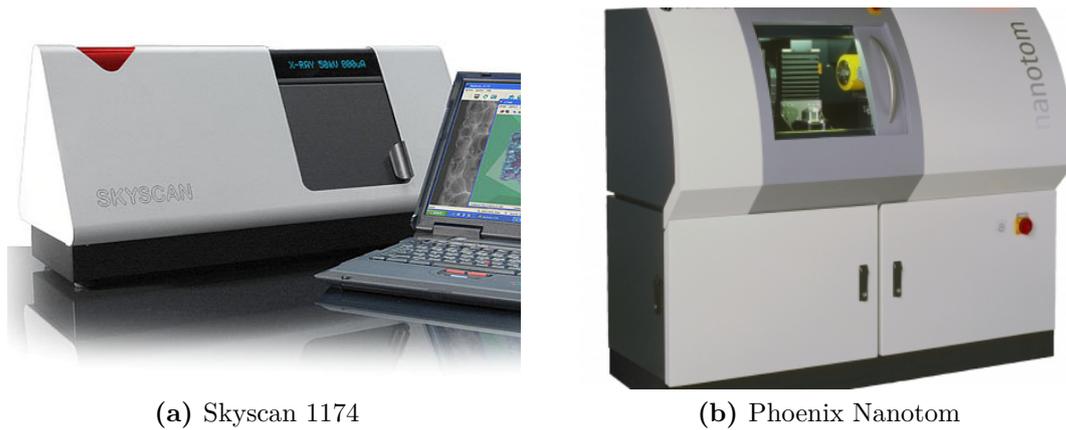


Figure 2.11. – Micro-tomographes à rayons X

Un des problèmes majeurs avec la mesure par tomographie, dans notre application, est le temps de scan trop long et l'impossibilité de contrôler les conditions environnementales dans le tomographe. En moyenne, un scan dure entre 1 et 3 heures. Cette durée d'acquisition est comparable à la durée à laquelle le séchage et la cristallisation se produisent. Pour que le scan soit bon, il faut que la structure de l'échantillon reste inchangée durant celui-ci. Il est donc impossible dans nos conditions de réaliser un suivi temporel, c'est à dire de réaliser une succession de scans "figeant" l'échantillon lors de son évolution dans le temps. Une telle expérience nécessiterait également de pouvoir contrôler précisément les conditions environnementales dans le tomographe (taux d'humidité et température), ce qui est impossible avec les appareils à notre disposition dans le cadre de cette thèse. Il faut noter que ces deux contraintes pourraient être relaxées en travaillant avec une source synchrotron (comme à l'ESRF de Grenoble par exemple) mais un tel projet n'est pas encore à l'ordre du jour. En l'état, nous nous sommes donc contentés de réaliser des tomographies en fin d'expérience.

2.4.2 Microscopie électronique à balayage

Pour certains de nos échantillons nous avons utilisé le microscope électronique à balayage MEB (ou "Scanning Electron Microscope" SEM) JEOL JSM-6380LV disponible au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'INSA Toulouse. La microscopie électronique à balayage permet de visualiser le micro-relief d'une surface qu'un microscope optique conventionnel ne nous permettrait pas d'observer. En effet, la microscopie optique est limitée par sa faible profondeur de champ, environ $1\ \mu\text{m}$ [Ruste, 2013]. De son côté, la microscopie électronique par balayage, de part de son principe, peut atteindre une profondeur de champ variant entre quelques micromètres jusqu'à plusieurs centimètres, ce qui donne un effet de vision "en relief" de la surface de l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage se base sur la détection d'électrons réfléchis par la surface de l'échantillon, électrons provenant d'un faisceau fin et parallèle qui balaye l'échantillon. Ce faisceau d'électrons primaires vient frapper la surface de l'échantillon et l'interaction électron-matière re-émet différents types de rayonne-

ments : des électrons secondaires, des électrons rétro-diffusés, des électrons Auger ou des rayons X. C'est la détection de ces particules ou rayonnements qui permet d'obtenir l'image de la surface de l'échantillon. Sur le schéma de la Figure 2.12, nous pouvons voir le principe de fonctionnement d'un MEB. Une fois le faisceau primaire émis par le canon à électrons, il interagit avec la surface. Les électrons secondaires, de basse énergie, sont captés par une grille polarisée placée devant le détecteur d'électrons secondaires. La quantité d'électrons recueillie dépend de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface. C'est cette information qui va nous donner l'effet de vision en relief recherché. Ce mode d'imagerie est le mode d'observation classique en imagerie par MEB. D'un autre côté, l'imagerie par électrons rétro-diffusés, avec une énergie plus élevée, peut donner des informations concernant la nature chimique de la surface.

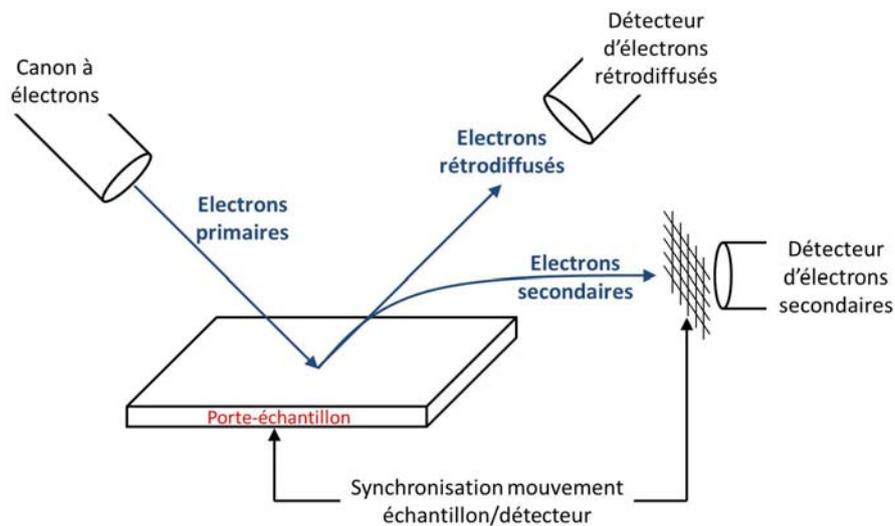


Figure 2.12. – Schéma d'un microscope électronique à balayage avec ses différents détecteurs d'électrons, selon son mode de fonctionnement.

Avant d'imager un échantillon, une préparation de celui-ci est parfois nécessaire. En effet, il doit pouvoir conduire l'électricité afin d'évacuer les électrons, avoir des dimensions de l'ordre de quelques centimètres et être de préférence globalement plat. Dans le cas où l'échantillon n'est pas conducteur, il doit être métallisé.

Dans notre cas, lorsque nous désirons visualiser des morceaux d'efflorescences, nous n'avons pas besoin de rendre la surface métallique puisque le chlorure de sodium est un matériau conducteur et les morceaux choisis sont pour la plupart plats et d'une dimension n'excédant pas 2 cm par 2 cm.

En revanche, nous devons attendre que l'efflorescence soit parfaitement sèche avant de l'imager. En effet, la chambre de mesure du MEB est sous un vide poussé. Comme pour la tomographie à rayons X, un suivi temporel de l'évolution de la structure de la surface de l'échantillon au cours du séchage est donc impossible à effectuer. Il faudrait pour cela relaxer la contrainte imposée par le vide ce qui est possible en utilisant un MEB dit "environnemental". Cela dit, ce type d'appareil est encore peu répandu (il y en a un seul à Toulouse, à notre connaissance) et son utilisation pose

bien d'autres problèmes (faible contraste des images obtenues notamment, surtout si l'échantillon n'est pas métallisé).

2.4.3 Scanner 3D à lumière structurée

Récemment le groupe GEMP a acquis un scanner 3D VIALUX zSnapper Vario, voir Figure 2.13. Ce type d'appareil permet de mesurer l'enveloppe surfacique 2D de l'objet scanné. Il ne permet donc pas, contrairement à la tomographie à rayons X, d'obtenir des informations sur la structure interne d'un échantillon mais peut permettre de détecter toute évolution de la surface externe de celui-ci. L'idée est d'imager la surface de nos milieux poreux modèles et d'y détecter la croissance d'efflorescences, de manière quantitative en mesurant par exemple l'épaisseur et la localisation des structures salines apparaissant à la surface, au cours du temps.

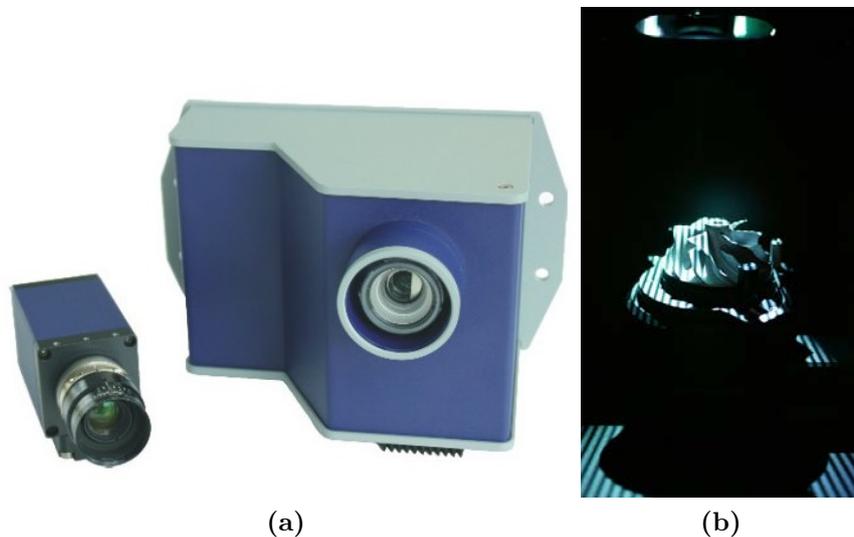


Figure 2.13. – (a) : Scanner 3D VIALUX zSnapper Vario. Source : www.kallisto.net/14-scanners-3d-a-lumiere-structuree (b) : Numérisation d'une pièce mécanique à l'aide d'un scanner 3D. Source : www.multistation.com/IMG/jpg/scan.jpg.

Le principe de fonctionnement est le suivant. Le système projette sur la surface de l'échantillon une série de motifs lumineux (lignes, carrés, cercles,...). Ces motifs sont déformés selon la topographie de la surface. Ils sont imagés tels quels avec une caméra, sous différents angles et un algorithme de reconstruction va en déduire la surface externe de l'objet imagé. La mesure est rapide (moins d'une minute) et relativement peu contraignante. Pour les applications qui nous intéressent, la principale contrainte est une contrainte d'accès optique. Ainsi, on ne peut pas imaginer la surface d'un échantillon lorsque celui-ci est placé dans une de nos enceintes à conditions de température et d'humidité contrôlées. Il faut le sortir le temps du scan. Cependant, la mesure étant rapide, on peut faire l'hypothèse que le séchage de l'échantillon va être peu affecté par la mesure.

FORMATION DE CROÛTES SALINES EN SÉCHAGE

Sommaire

3.1	Post-traitement des données issues des courbes de pesée	29
3.2	Résultats expérimentaux	32
3.2.1	Courbes de pesée adimensionnées et nombres de Péclet	32
3.2.2	Type d'efflorescences obtenus	36
3.2.3	Caractérisation des efflorescences par MEB, tomogra- phie à rayons X et scanner de surface	39
3.3	Conclusions	45

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus sur nos expériences de séchage en utilisant les milieux poreux modèles et les métrologies associées qui ont été présentées en Chapitre 2.

3.1 POST-TRAITEMENT DES DONNÉES ISSUES DES COURBES DE PESÉE

Nous commençons par expliquer la procédure de post-traitement des données obtenues par pesée, procédure qui est la même pour toutes les expériences menées. Nous avons décidé d'utiliser une grandeur adimensionnelle qui détermine la quantité d'eau restante dans l'échantillon au cours du temps. Cette grandeur, que nous noterons R_m , correspond au rapport entre la masse d'eau présente dans l'échantillon au temps t et la masse d'eau présente initialement dans l'échantillon poreux :

$$R_m(t) = \frac{m_{\text{eau}}(t)}{m_{\text{eau}}(t=0)}. \quad (3.1)$$

Cette grandeur peut être définie aussi bien pour les expériences de séchage effectuées à l'eau pure que pour celles effectuées avec des solutions saline et nous détaillons ci-dessous comment l'obtenir dans ces deux cas, à partir du suivi temporel de la masse de l'échantillon au cours du temps, $m_{\text{mes}}(t)$.

Pour une expérience de séchage à l'eau pure, la masse d'eau dans l'échantillon m_{eau} à l'instant t est simplement

$$m_{\text{eau}}(t) = m_{\text{mes}}(t) - m_0, \quad (3.2)$$

où m_0 est la masse à vide de l'échantillon, c'est-à-dire la masse du substrat poreux. Nous pouvons donc écrire

$$R_m = \frac{m_{mes}(t) - m_0}{m_{mes}(t=0) - m_0}. \quad (3.3)$$

Pour certaines de nos expériences, nous n'avons pas pu acquérir l'intégralité des données de pesée (généralement lié à des problèmes de liaison entre la balance et l'ordinateur), ce qui veut dire que nous n'avons pas pu obtenir la masse du substrat (que nous mesurons habituellement en fin d'expérience). Dans ce cas, nous avons calculé la masse du fluide présent à partir de la porosité du milieu obtenue en 2.1.2 en faisant l'hypothèse que notre technique de préparation des échantillons est parfaitement reproductible. Nous nous servons donc de la porosité ε trouvée précédemment ce qui donne la relation suivante pour le rapport R_m :

$$\Rightarrow R_m = \frac{m_{mes}(t) - m_{mes}(t=0) + \varepsilon \rho_{eau} V_{tot}}{\varepsilon \rho_{eau} V_{tot}}. \quad (3.4)$$

Pour les expériences de séchage de solution saline, la masse de sel contenue dans l'échantillon, m_{NaCl} , reste bien sûr constante au cours du temps (seule l'eau s'évapore!). Par ailleurs, comme signalé ci-dessus, la masse m_0 du substrat est la même que pour l'expérience correspondante menée à l'eau pure. La masse que nous mesurons à l'aide de la balance s'écrit donc :

$$m_{mes}(t) = m_0 + m_{NaCl} + m_{eau}(t). \quad (3.5)$$

En connaissant la fraction massique de $NaCl$ dans la solution à l'état initial χ_{NaCl} , nous avons :

$$m_{NaCl} = \chi_{NaCl} [m_{mes}(t=0) - m_0] \quad (3.6)$$

Ainsi, nous pouvons écrire que la masse d'eau dans l'échantillon au cours du temps est

$$m_{eau}(t) = m_{mes}(t) - m_0 - \chi_{NaCl} [m_{mes}(t=0) - m_0]. \quad (3.7)$$

À l'aide de ces deux dernières relations, nous pouvons déterminer R_m défini par l'équation (3.1) pour le cas des expériences à l'eau salée :

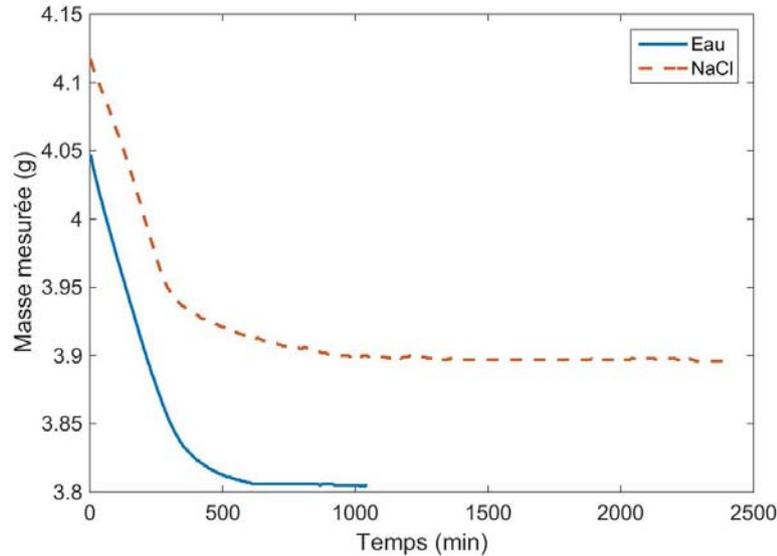
$$R_m(t) = \frac{m_{mes}(t) - m_0 - \chi_{NaCl} [m_{mes}(t=0) - m_0]}{(1 - \chi_{NaCl}) [m_{mes}(t=0) - m_0]} \quad (3.8)$$

ce qui peut s'écrire en fonction de la porosité du milieu ε sous la forme suivante :

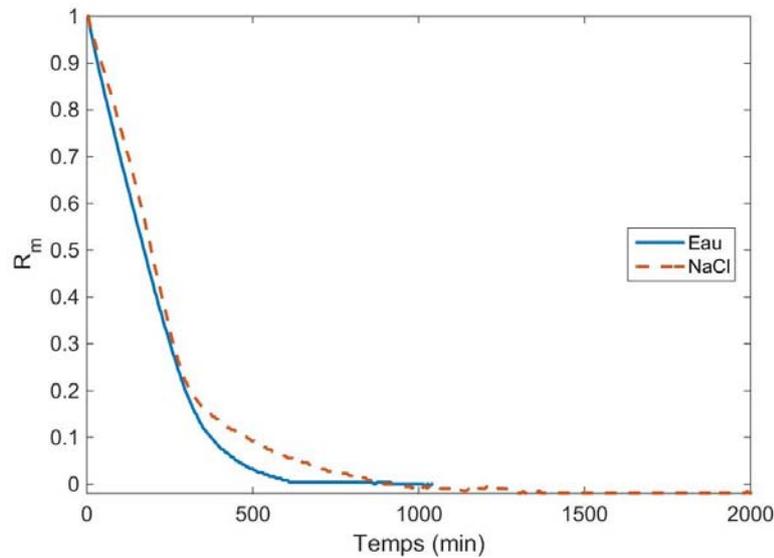
$$R_m(t) = \frac{m_{mes}(t) - m_{mes}(t=0) + (1 - \chi_{NaCl}) \varepsilon \rho_{sol} V_{tot}}{(1 - \chi_{NaCl}) \varepsilon \rho_{sol} V_{tot}}. \quad (3.9)$$

Concrètement, à partir des relations (3.4) et (3.9), nous pouvons passer de courbes obtenues avec les données brutes de la balance, voir à titre d'exemple celle de la Figure 3.1a, à des courbes donnant $R_m(t)$. La Figure 3.1b montre les données concernant $R_m(t)$ obtenues à partir de celles tracées en Figure 3.1a. Une telle représenta-

tion des données permet de comparer les expériences réalisées sur différents types de substrat poreux, dans différentes conditions environnementales.



(a)



(b)

Figure 3.1. – Dans la figure (a), nous pouvons voir l'évolution temporelle des mesures de pesée pour une expérience de séchage à l'eau pure (courbe en bleu) et avec une solution saline (courbe en pointillées oranges), sur une pastille ROBU de classe 0. À l'aide des relations (3.4) et (3.9), nous pouvons obtenir la figure (b) qui présente le rapport de rétention d'eau R_m en fonction du temps, dans les deux cas.

3.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.2.1 Courbes de pesée adimensionnées et nombres de Péclet

Dans cette partie, nous allons présenter les courbes associées aux expériences de séchage menées au cours de cette thèse. Dans la Figure 3.2, nous pouvons voir l'évolution temporelle du rapport R_m pour les expériences à l'eau et avec la solution saline sur les pastilles de verre ROBU pour une température ambiante de 21°C environ.

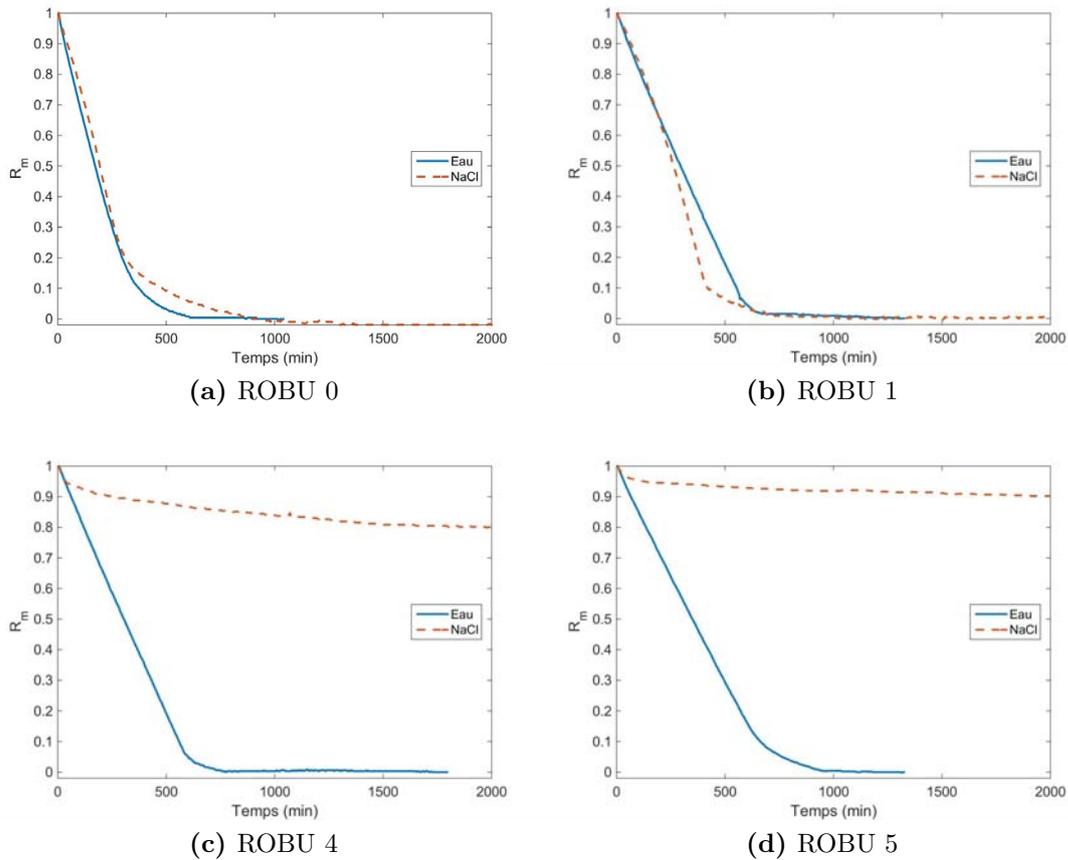
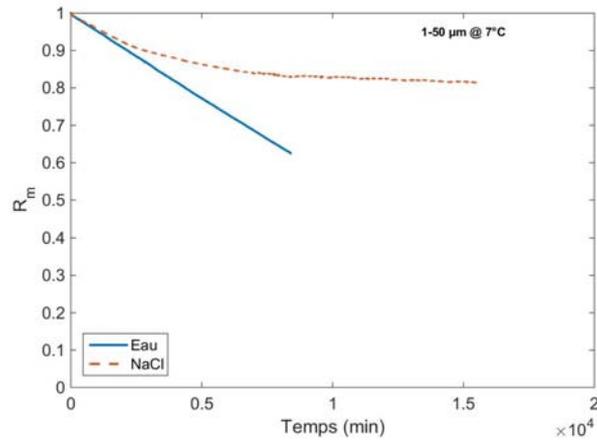


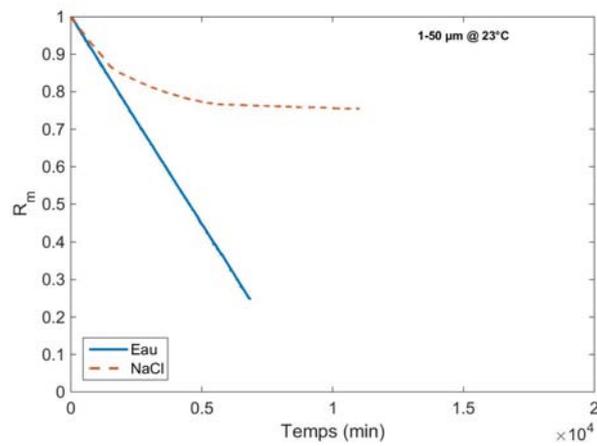
Figure 3.2. – Évolution temporelle du rapport R_m pour les expériences de séchage des pastilles ROBU (classes 0, 1, 4 et 5) à l'eau (courbes en bleu) et avec la solution saline (courbes en pointillées oranges).

De même, nous présentons dans les Figures 3.3 à 3.5, l'évolution de R_m pour les expériences avec les billes polydisperses pour des températures ambiantes de 7°C, 23°C et 34°C respectivement.

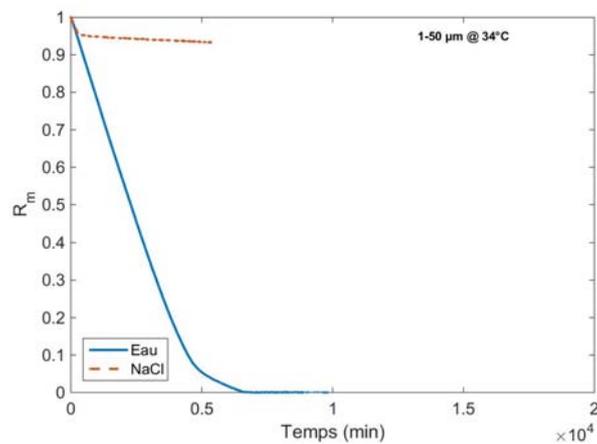
Pour les expériences effectuées sur des empilements de billes, nos paramètres d'étude sont la taille des pores du substrat ainsi que la température ambiante à laquelle se produit l'évaporation ce qui permet d'obtenir des flux initiaux d'évaporation variables, sachant que le taux d'humidité dans l'enceinte expérimentale reste lui constant ($\varphi_{LiBr} \approx 7\%$), grâce à la solution hygroscopique de $LiBr$.



(a) 7°C



(b) 23°C



(c) 34°C

Figure 3.3. – Évolution temporelle du rapport R_m pour les expériences de séchage d'empilements de billes 1 – 50 μm à l'eau (courbes en bleu) et avec la solution saline (courbes en pointillées oranges) pour différentes températures.

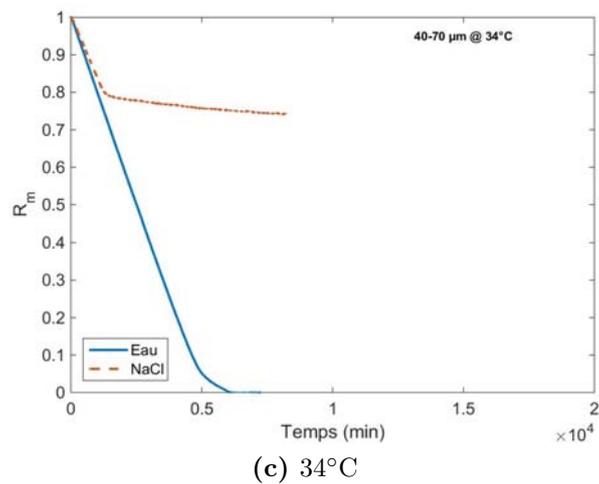
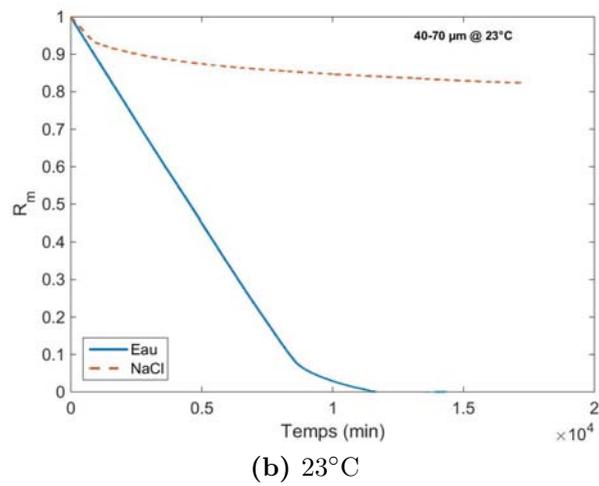
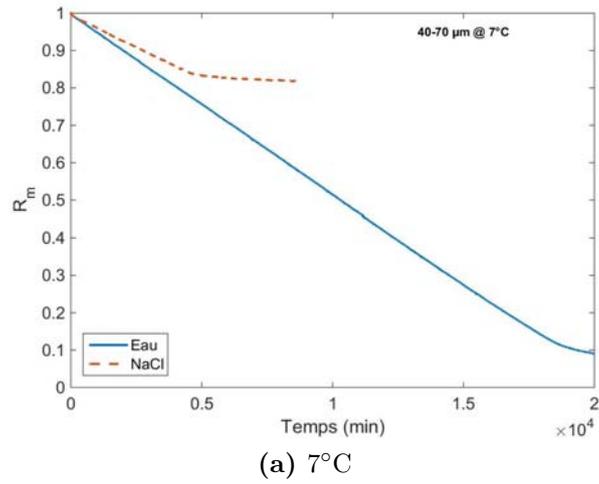


Figure 3.4. – Évolution temporelle du rapport R_m pour les expériences de séchage d'empilements de billes 40 – 70 μm à l'eau (courbes en bleu) et avec la solution saline (courbes en pointillées oranges) pour différentes températures.

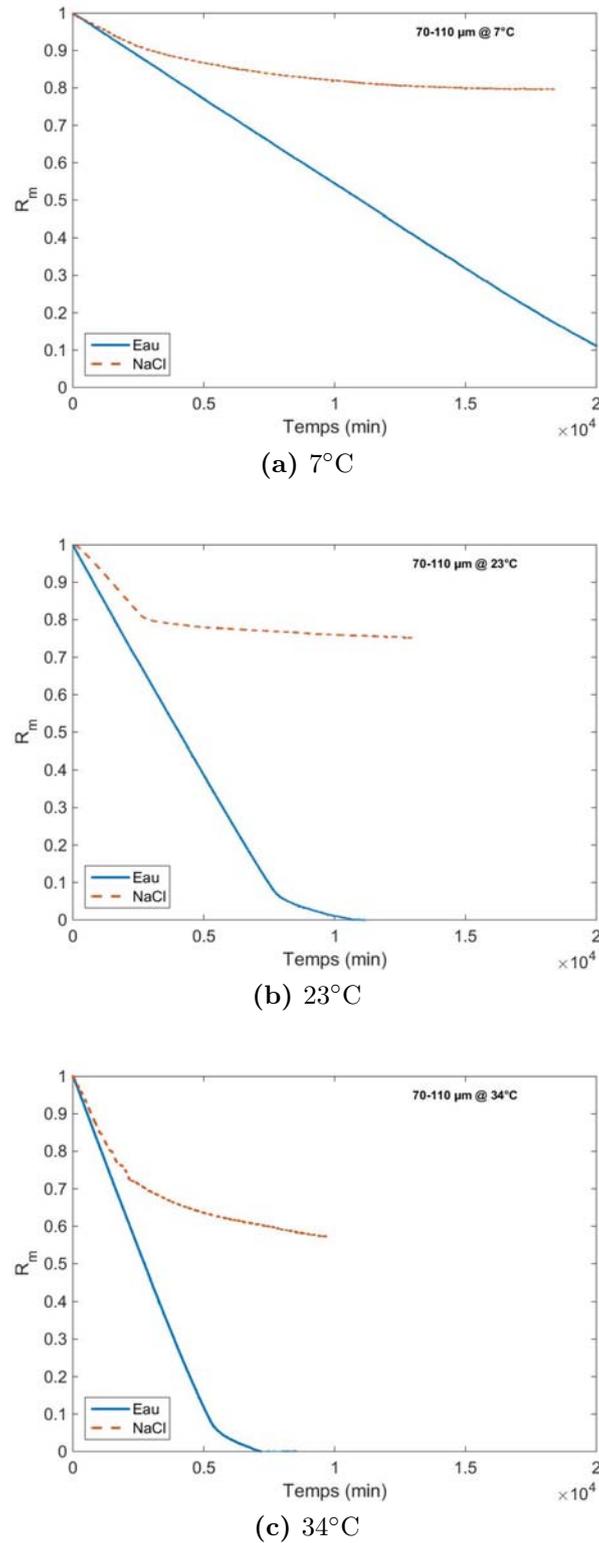


Figure 3.5. – Évolution temporelle du rapport R_m pour les expériences de séchage d'empilements de billes 70 – 110 μm à l'eau (courbes en bleu) et avec la solution saline (courbes en pointillées oranges) pour différentes températures.

Avant de discuter des résultats obtenus avec la solution saline, nous pouvons remarquer que les courbes de séchage à l'eau (en bleu) présentent toutes une phase de séchage à taux constant bien marquée, avec une décroissance linéaire de R_m jusqu'à des saturations de l'ordre de 0.1. Cette phase précède une phase courte où le taux d'évaporation décroît et où la saturation résiduelle tombe à zéro (l'échantillon est alors totalement sec). Une telle description est en accord avec celle couramment utilisée pour décrire le séchage des milieux poreux capillaires, rapidement exposée en Chapitre 1.

Dans toutes les expériences avec solution saline, nous pouvons tout d'abord constater visuellement qu'il y a bien formation et croissance d'efflorescences à la surface du milieu poreux quelle que soit la taille des pores de celui-ci (voir les photos au cours du temps présentées en Annexe A). Ceci s'explique par le fait que le nombre de Péclet est supérieur à 1 pour toutes les expériences (cf. Tableaux 3.1 et 3.2). Pour une même taille de billes, on constate que passer d'une température ambiante de 7°C à une température de 34°C permet de multiplier le Péclet par un facteur compris en 4 et 5, cf. Tableau 3.2.

Classe de pastille ROBU	0	1	4	5
Nombre Pe associé	6.56	3.44	2.97	2.26

Table 3.1. – Nombres de Péclet calculés pour les expériences de séchage avec chaque type de pastille poreuse.

		Taille des billes		
		1 – 50 μm	40 – 70 μm	70 – 110 μm
Température	7°C	1.19	1.12	1.04
	23°C	2.93	2.56	2.82
	34°C	5.10	4.48	4.14

Table 3.2. – Nombres de Péclet calculés pour les expériences de séchage avec chaque type de billes pour différentes températures.

Nous allons à présent préciser nos résultats concernant le type d'efflorescence (chou-fleur versus croûte) obtenu dans chacune de ces expériences.

3.2.2 Type d'efflorescences obtenus

Comme attendu, nous retrouvons les deux types d'efflorescences répertoriés, chou-fleur et croûte saline, selon la taille des pores du substrat poreux et du flux d'évaporation imposé mais une observation attentive des résultats révèle quelques ambiguïtés.

Le cas le plus classique est celui des efflorescences de type chou-fleur correspondant à des structures individuelles et ramifiées qui couvrent partiellement la surface évaporative du milieu poreux, comme observé dans le travail de Stéphanie Veran discuté en Chapitre 1. Ce cas est celui obtenu en travaillant avec les mèches ROBU

de type 0 et 1, voir Figure 3.2. Nous présentons dans la Figure 3.6, un de ces deux exemples de croissance de type chou-fleur où nous voyons clairement la croissance discrète des choux-fleurs au cours du temps, avec un fort effet périphérique (dû à l'absence de ciel dans les expériences effectuées avec les mèches ROBU). En première

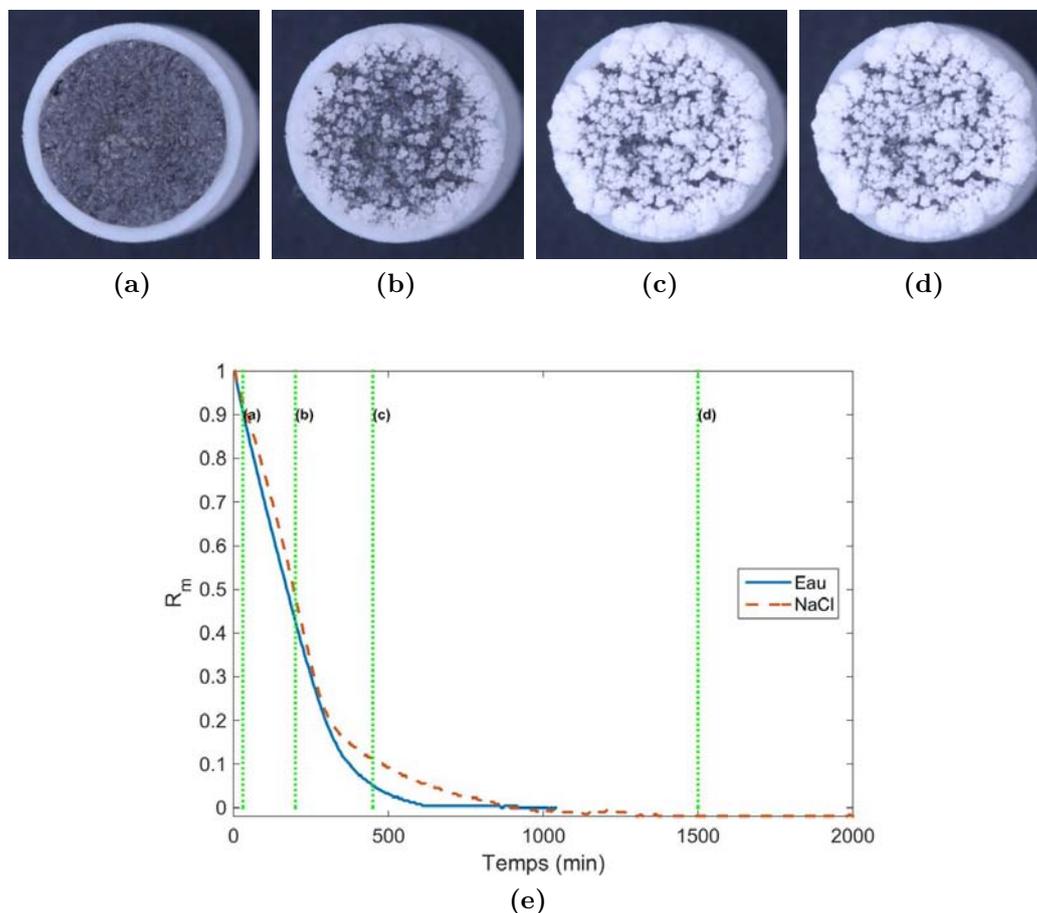


Figure 3.6. – Les images (a) à (d) correspondent à plusieurs stades de la phase de formation typique d’efflorescences de type chou-fleur, ici pour une expérience avec une pastille ROBU 0.

approximation, la formation de ces efflorescences ne modifie quasiment pas la cinétique de séchage, voir Figures 3.2a et b (une discussion plus détaillée est proposée en Annexe B).

Visuellement, pour le cas de formation de croûte saline, on observe très rapidement dans l’expérience la formation d’un “voile” cristallin qui recouvre la surface du milieu poreux. C’est par la suite que ce voile va s’épaissir et former une croûte fine. Un exemple clairement visible à l’œil nu de cette formation saline est obtenu dans le cas de la pastille ROBU 5 présenté en Figure 3.7, dans laquelle nous observons l’évolution structurale de la croûte à plusieurs stades de l’évaporation. Une conséquence marquante de la formation de la croûte est une forte réduction du flux d’évaporation, qui sera détaillée dans la suite de ce chapitre.

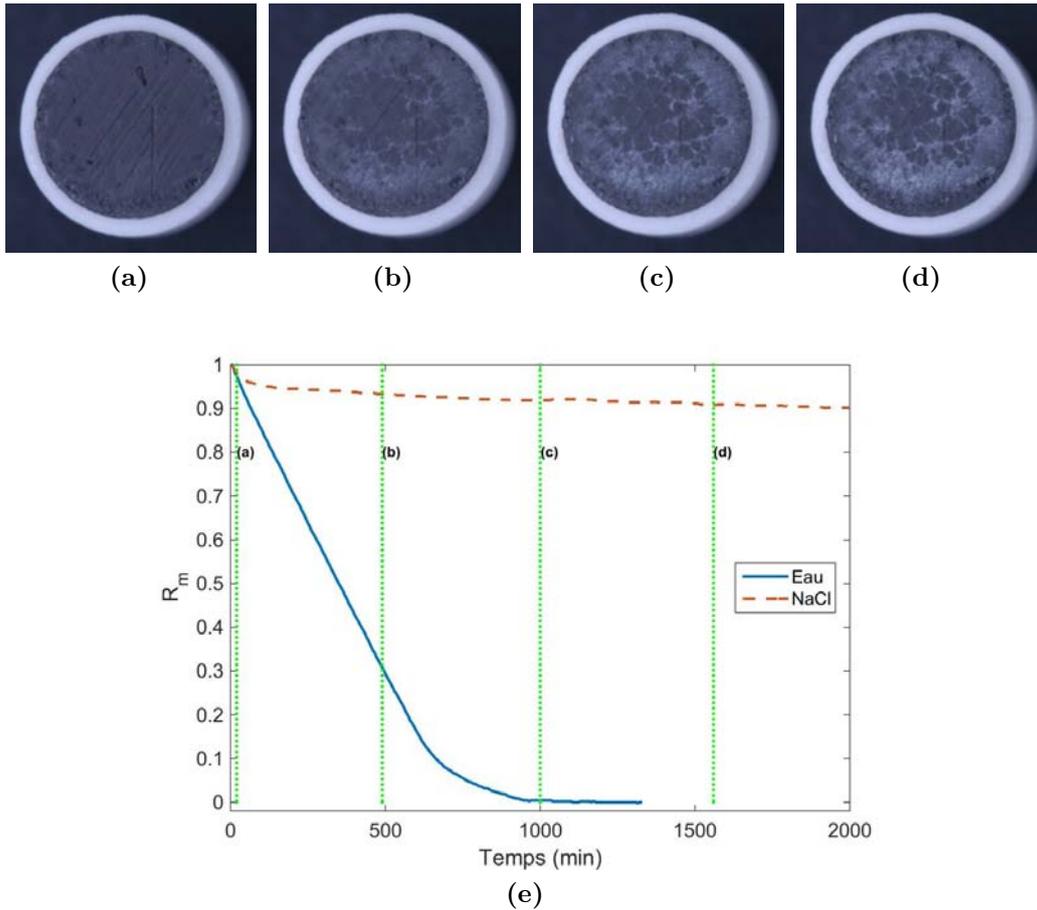


Figure 3.7. – Les images (a) à (d) correspondent à plusieurs stades de la phase de formation typique d’une croûte, ici pour une expérience avec une pastille ROBU 5.

Choux-fleurs ou croûte ?

L’identification du type d’efflorescences est aisé à l’aide des images prises au cours du temps, pour le cas des pastilles ROBU. Pour le cas des empilements de billes, la tâche s’avère plus difficile car le contraste entre le substrat et l’efflorescence n’est pas suffisant. Malgré cela, pour les expériences avec les billes 1 – 50 μm et pour toutes les températures (7°C, 23°C et 34°C), nous pouvons déterminer après une observation à l’œil nu, que nous avons une croûte qui se forme.

Le cas des billes 40 – 70 μm et 70 – 110 μm est plus ambigu. D’un côté on retrouve bien l’apparition du voile cristallin en début d’expérience mais on distingue également la formation progressive de choux-fleurs, très compacts, à la surface de l’échantillon. La structure exacte de l’efflorescence est donc difficile à déterminer avec certitude. Les courbes de pesée présentent toutes un fort ralentissement du flux d’évaporation par rapport aux expériences à l’eau pure, la signature caractéristique des croûtes observées sans ambiguïté sur les mèches ROBU.

Croûte et ralentissement du flux

Nous remarquons un net ralentissement du flux lors de la colonisation de la surface par une croûte saline (cas des mèches ROBU 4 et 5, des billes 1 – 50 μm) et lors des cas “mixtes” croûte/chou-fleur (billes 40 – 70 μm et 70 – 110 μm). Ceci n’est pas observé pour le cas des efflorescences de type chou-fleur, où le flux d’évaporation pour les expériences à l’eau pure et avec la solution saline est quasiment le même durant une longue période, la Figure 3.7 (croûte) en comparaison avec la Figure 3.6 (choux-fleurs). Il est important de noter que cet effet de ralentissement est très robuste et observé dans le cas des mèches ROBU (pour lesquelles le flux d’évaporation est inhomogène à la surface de la mèche du fait de l’absence de ciel) et des empilements de billes. Une proportion importante de l’eau initialement présente dans l’échantillon reste donc captive aux temps longs dans l’échantillon.

Nous voulons quantifier le ralentissement du flux observé pour le cas où nous nous trouvons dans une situation de croûte. Pour ce faire, nous comparons pour l’expérience avec la solution saline, le flux d’évaporation une fois que la croûte est en place $\phi_{NaCl,\infty}$ au flux d’évaporation initial $\phi_{NaCl,i}$ qui est le même que le taux d’évaporation constant mesuré pour l’expérience à l’eau pure, ϕ_{eau} aussi noté par la suite ϕ_{CRP} . La Figure 3.8 présente un zoom aux temps courts des courbes de pesée présentées précédemment pour les pastilles ROBU 4 et 5. Dans cet exemple, nous remarquons que le flux initial $\phi_{NaCl,i}$ (entre 0 min et 40 min pour ROBU 4 et entre 0 min et 20 min pour ROBU 5) est bel et bien le même que celui obtenu pour l’expérience à l’eau pure, dans la phase de séchage à taux constant.

Le facteur de ralentissement du flux d’évaporation provoqué par la présence de la croûte, R_{Φ} , est donc naturellement défini par le rapport

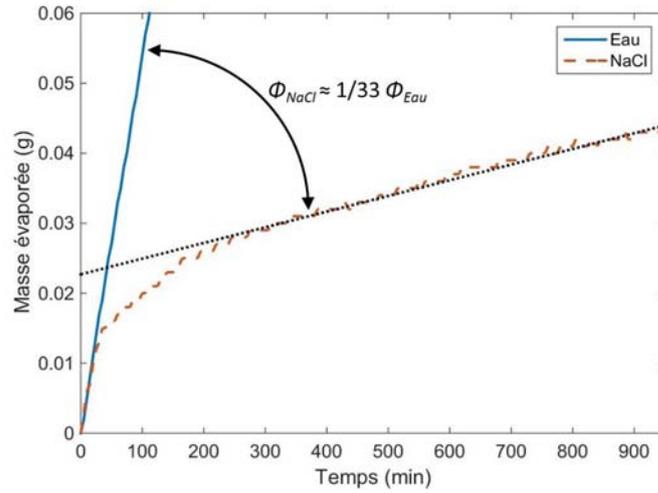
$$R_{\Phi} = \frac{\phi_{NaCl,i}}{\phi_{NaCl,\infty}}. \quad (3.10)$$

Les valeurs de R_{Φ} mesurées pour les empilements de billes et les mèches ROBU sont données dans le Tableau 3.3. Pour les billes 1 – 50 μm et 40 – 70 μm , l’effet de la température est marqué, avec une réduction de flux d’autant plus grande que la température de l’enceinte est grande (environ d’un facteur 3 entre 7°C et 34°C). Par contre, une tendance inverse est obtenue pour les billes 70 – 110 μm si bien qu’en l’absence de résultats supplémentaires pour l’instant, le résultat fort à garder en tête est l’ordre de grandeur de R_{Φ} , entre 10 et 50 (NB : cet ordre de grandeur est également celui retrouvé sur les expériences faites pour tester la reproductibilité de nos manipulations, présentées en Annexe C).

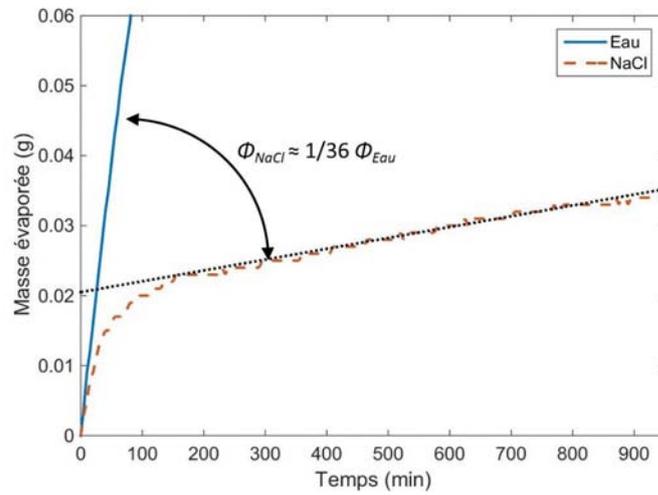
3.2.3 Caractérisation des efflorescences par MEB, tomographie à rayons X et scanner de surface

Visualisations par MEB

Afin de mieux déterminer le type d’efflorescences obtenu pour chaque expérience, notamment dans les cas ambigus, nous nous sommes servis de visualisations effectuées au microscope électronique à balayage (MEB). Nous avons regroupé des



(a)



(b)

Figure 3.8. – Lors de l'apparition des croûtes à la surface des pastilles ROBU 4 et 5 (Figures (a) et (b) respectivement), nous constatons que la présence de la croûte diminue le flux d'évaporation de 33 à 36 fois.

Température	7°C	23°C	34°C
Billes 1 – 50 μm	15	38	47
Billes 40 – 70 μm	11	23	31
Billes 70 – 110 μm	47	22	11
ROBU 5 (pores : 1 – 1.6 μm)	×	36	×
ROBU 4 (pores : 10 – 16 μm)	×	33	×

Table 3.3. – Valeurs de R_{Φ} pour les expériences avec les empilements de billes et les mèches ROBU où nous avons une formation d'efflorescences de type croûte.

visualisations typiques obtenues en fin d'expérience sur la Figure 3.9. Ces structures salines ont toujours été prises au centre de l'échantillon afin d'éviter des possibles effets liés au bord en PTFE.

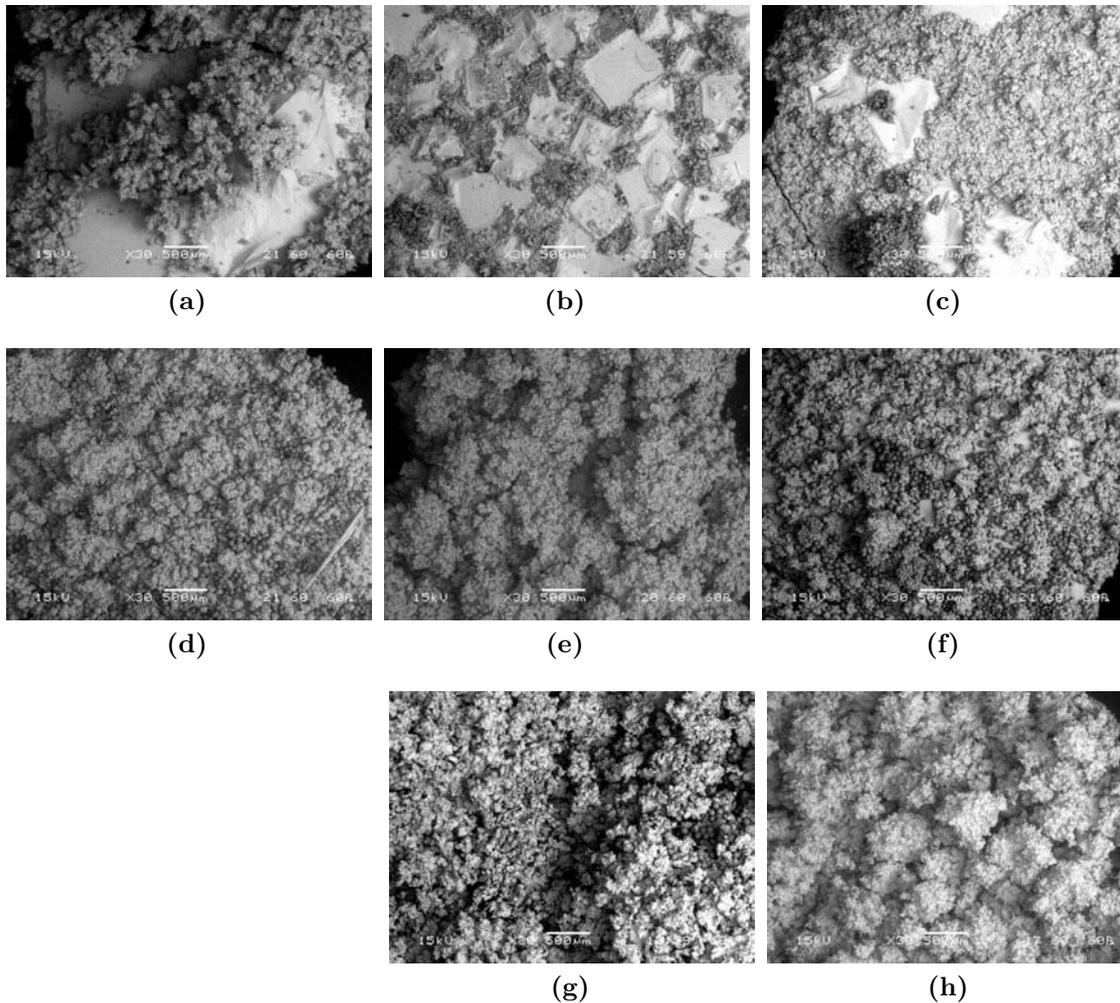


Figure 3.9. – Images MEB avec un grossissement $\times 30$ des structures salines finales pour différentes températures (7°C à gauche, 23°C au centre et 34°C à droite.)

Les images (a) à (c) sont pour un empilement de billes $1 - 50 \mu\text{m}$.

Les images (d) à (f) sont pour un empilement de billes $40 - 70 \mu\text{m}$.

Les images (g) et (h) sont pour un empilement de billes $70 - 110 \mu\text{m}$

Ces images MEB nous apportent des informations complémentaires concernant la structure microscopique des croûtes salines. Pour les billes $1 - 50 \mu\text{m}$, nous remarquons que les croûtes sont composées de cristaux quasi-bidimensionnels qui pavent la surface du milieu poreux. Entre ces “tuiles” cristallines nous observons des structures ramifiées semblables aux efflorescences type chou-fleur. Dans le cadre du stage de Master Recherche de Fatima Mouhoubi (Mouhoubi [2014]), nous avons remarqué qu’aux premiers instants d’une expérience d’évaporation, ces cristaux quasi-bidimensionnels grandissent à partir de sites discrets de nucléation. Ils continuent à croître parallèlement à la surface du substrat poreux jusqu’à ce qu’ils rentrent en

contact les uns avec les autres. Il nous semble que c'est aux jonctions entre ces cristaux 2D que des efflorescences de type chou-fleur compact observées sur les images MEB se développent.

Pour les billes $40 - 70 \mu\text{m}$ et $70 - 110 \mu\text{m}$, les structures observées font penser à des choux-fleurs mais extrêmement compacts (on peut comparer ces images avec celles présentées en Introduction, obtenues par S. Veran sur des mèches poreuses constitués de billes de 1 mm de diamètre).

Pour effectuer les mesures au MEB, nous prélevons au scalpel une partie des efflorescences couvrant la surface. Dans tous les cas, pour les empilements de billes, il est possible de prélever des plaques compactes. Ceci nous fait penser qu'il y a bien une croûte en surface, de structure similaire à celle visualisée pour les $1 - 50 \mu\text{m}$ et qui assure la tenue mécanique de l'échantillon prélevé. Pour les billes $40 - 70 \mu\text{m}$ et $70 - 110 \mu\text{m}$, nous pensons que les petits choux fleurs compacts ont poussé sur cette croûte initiale.

Par ailleurs, lors de ces travaux minutieux de découpe, on note que l'empilement de billes, sous la croûte est clairement imbibé de solution saline, comme attendu.

μ -Tomo X

Concernant leur caractéristique poreuse, nous avons voulu examiner de plus près leur structure interne à l'aide des micro-tomographes. À cause de leur diamètre de l'ordre du centimètre, les pastilles ROBU ont été l'échantillon idéal à imager sans avoir à le modifier. Dans un premier temps nous avons imagé la pastille ROBU 0 avec le tomographe Skyscan 1174 et nous avons pu avoir des informations sur la topologie de l'efflorescence. De plus avec cette technique d'imagerie, nous pouvons observer l'accumulation préférentielle des cristaux de sel à la périphérie de la surface évaporative bien longtemps après la première apparition des cristaux pour les pastilles ROBU 0 et 1. Auparavant, ce phénomène a été observé lors de premières phases du séchage [Veran-Tissoires et al., 2012b; Hidri et al., 2013]. L'efflorescence forme un collier de choux-fleurs pendant que le reste de la surface est couverte par des structures salines plus petites. Ceci est lié à l'absence d'un "ciel" au dessus de la surface du milieu, qui permettrait d'homogénéiser la densité du flux d'évaporation à la surface de la pastille. Pour rappel, nous avons mis un ciel dans le cas des expériences avec les billes de verre, lequel nous avons calculé pour notre configuration expérimentale à l'aide des travaux de Veran-Tissoires [2011] sur l'impact de la taille du ciel sur la densité du flux.

L'hétérogénéité dans le flux va engendrer une vitesse du liquide plus importante à la périphérie et comme nous sommes dans un régime à nombre de Péclet supérieur à 1, nous allons avoir une accumulation plus importante d'ions à la périphérie. Donc, nous aurons plus d'efflorescences à la périphérie de la surface. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 3.10, l'efflorescence a une épaisseur plus grande à la périphérie du milieu poreux. Il est important de noter aussi que la structure interne de l'efflorescence paraît comme homogène dans cette figure. Ceci est dû à la précision spatiale du Skyscan, de l'ordre de $10 \mu\text{m}$, qui n'est pas suffisante pour acquérir la microstructure poreuse de l'efflorescence. Les pores dans l'efflorescence doivent donc être plus petits que $10 \mu\text{m}$, c'est à dire 20 fois plus petits que la taille des pores dans la pastille ROBU.

La Figure 3.10 montre aussi que l'efflorescence a une hauteur de l'ordre de 1 mm et qu'une portion de la surface n'est probablement pas couverte par des structures salines (surfaces en bleu). Ceci est en accord avec d'autres expériences de ce type (comme par exemple les travaux de Eloukabi et al. [2013]) qui montrent que les efflorescences type chou-fleur ne bloquent pas entièrement la surface du milieu poreux, contrairement aux efflorescences de type croûte qui couvrent entièrement la surface.

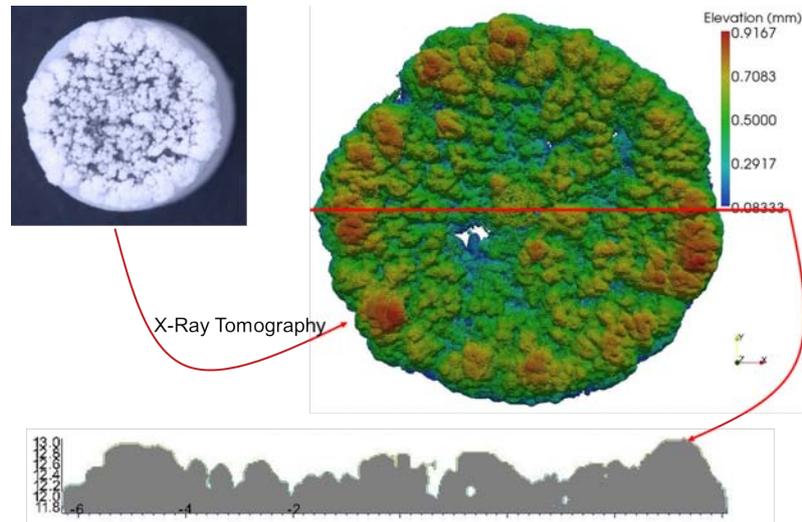


Figure 3.10. – Topographie de la surface cristalline pour une expérience sur une pastille ROBU de classe 0. Le relief présenté en bas de l'image correspond à une coupe suivant la ligne rouge.

Nous avons effectué d'autres tomographies avec le tomographe de Fédération FER-MaT, et nous nous sommes rendus compte que les pastilles avaient des hétérogénéités dans leur structure interne, comme dans le cas de la coupe d'une pastille ROBU 5 présentée en Figure 2.2. C'est en constatant ces hétérogénéités, que nous sommes arrivé à la conclusion que les pastilles ROBU ne remplissaient pas vraiment leur "rôle" de matériau poreux modèle. Nous avons donc arrêté les expériences avec ce modèle au profit du modèle basé sur les empilements de billes, qui de plus, assure une densité de flux homogène à la surface.

Scanner surfacique : vers une caractérisation spatio-temporelle de la dynamique de croissance des efflorescences ?

En fin de thèse, nous avons lancé une campagne d'essais visant à voir si le scanner à lumière structurée récemment acquis par le laboratoire permettait de mesurer une évolution temporelle de la topologie d'une surface poreuse sur laquelle une efflorescence saline est en formation. Les résultats présentés ci-dessous sont très préliminaires mais leur caractère prometteur nous pousse à en parler dans ce manuscrit.

A l'aide du scanner, nous pouvons obtenir des images du type de celles montrées sur la Figure 3.11, pour le cas de billes de 40 – 70 microns. Ce type d'images montre qu'on mesure un signal en fin d'expérience, avec des hauteurs localement supérieures de quelques centaines de microns à ce qu'elles étaient initialement. Ici, la croissance

se fait toujours dans le dispositif habituel, régulé en humidité et placé à température ambiante dans la pièce. L'échantillon est sorti régulièrement pour être scanné, comme expliqué dans le Chapitre 2.

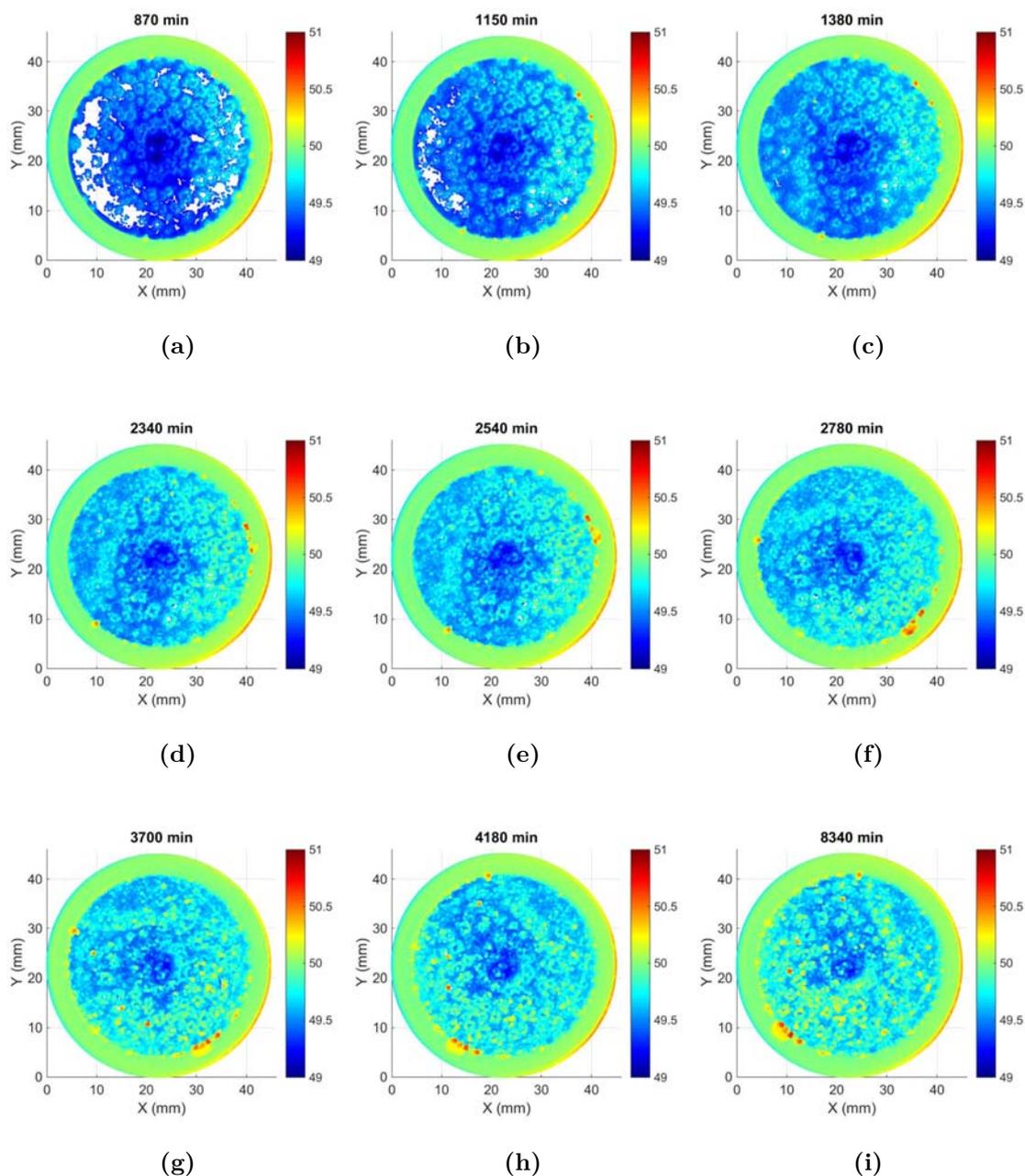


Figure 3.11. – Relief (en millimètres) de l'efflorescence formée au cours du temps sur les billes $40 - 70 \mu\text{m}$ à une température ambiante de 23°C . La zone en vert clair autour des efflorescences (correspondante à la hauteur de 50 mm) correspond à la hauteur enregistrée pour le récipient en PTFE.

La Figure 3.12a montre des profils radiaux de hauteur d'efflorescences, obtenus au cours de la croissance de l'efflorescence. Pour ce faire, nous définissons des régions d'intérêt en forme de couronnes concentriques sur lesquelles nous mesurerons la hau-

teur moyenne. Nous traçons ensuite la hauteur moyenne en fonction du rayon, pour chaque scan successif. Pour une couronne donnée, on peut aussi tracer l'évolution temporelle de la hauteur moyenne, accédant ainsi à une cinétique de croissance, cf. Figure 3.12b. Sur la Figure 3.12c, nous pouvons constater que la cinétique de croissance est similaire sur toute la surface évaporative avec en première approximation une épaisseur variant en $\ln(t)$.

3.3 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre nous avons pu observer de manière expérimentale l'apparition d'efflorescences à la surface des milieux poreux et leur type de structure en fonction de la taille des pores (efflorescences type croûte ou type chou-fleur) et du flux d'évaporation. La formation de croûtes salines apparaît préférentiellement sur les substrats ayant des tailles de pores petits (inférieurs à 100 microns), et de plus, sa formation a un effet de ralentissement sur le flux d'évaporation à la surface. Ce ralentissement est caractérisé dans notre étude par un facteur de ralentissement du flux, noté R_{Φ} , que nous avons mesuré pour les différents cas étudiés.

Nous avons utilisé par la suite des techniques d'imagerie de surface (scanner 3D à lumière structurée) qui nous donnent des résultats préliminaires sur la cinétique de croissance. L'utilisation du μ -tomographe pour un suivi temporel de la croissance semble quant-à-elle rédhibitoire vu la complexité de mise en œuvre avec les appareils à notre disposition.

Grâce aux données recueillies, nous allons essayer de modéliser la croissance des croûtes salines afin d'expliquer ce phénomène. Ce sera le sujet abordé dans le prochain chapitre.

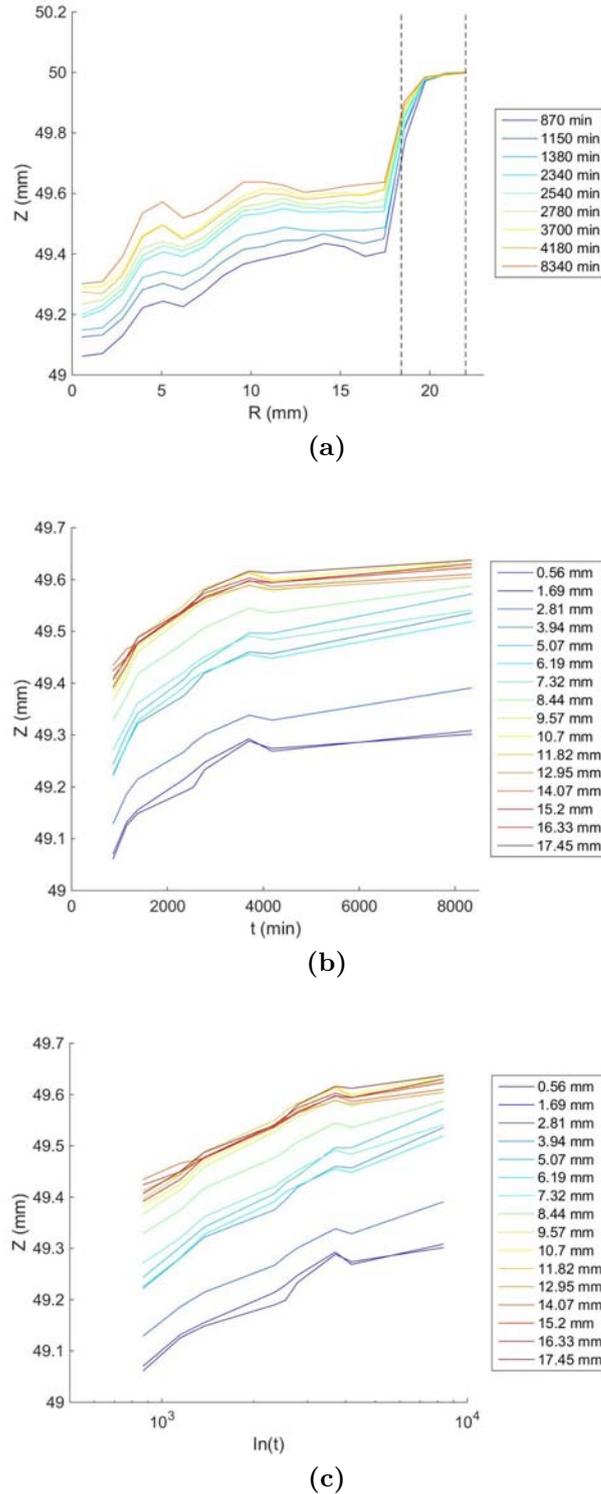


Figure 3.12. – Évolution temporelle de la hauteur des efflorescences sur l'empilement de billes $40 - 70 \mu\text{m}$. **(a)** : Profils radiaux de la hauteur de l'efflorescence pour différents temps. La zone entre les traits en pointillés correspond au rebord du récipient en PTFE contenant l'empilement. **(b)** : Hauteur des efflorescences, pour différentes régions d'intérêt en forme de couronnes concentriques, en fonction du temps. **(c)** : Hauteur des efflorescence pour différentes régions en fonction du logarithme du temps t .

CROISSANCE D'UNE CROÛTE DE SEL À TRÈS FAIBLE TAUX D'ÉVAPORATION

Sommaire

4.1	Modélisation	50
4.2	Méthode de résolution	53
4.3	Résultats	53
4.3.1	Première phase	54
4.3.2	Vers la seconde phase avec variation du flux d'évaporation imposée	55
4.3.3	Origine de la variation du taux d'évaporation	57
4.4	Conclusion	64

Comme rappelé sur la Figure 4.1, les expériences du chapitre précédent pour un milieu suffisamment fin avec une solution de $NaCl$ conduisent à des cinétiques de séchage en trois parties principales : une phase où le taux d'évaporation est comparable à celui de l'eau pure (matérialisée par la ligne jaune sur la Figure 4.1), suivie d'une courte zone de transition où le taux d'évaporation diminue très fortement pour se stabiliser à une valeur très nettement plus faible que dans la première phase. Pour l'exemple de la Figure 4.1 qui correspond à une expérience à $23^\circ C$, le taux d'évaporation dans la première phase est approximativement $\phi_{CRP} = 5.41 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$ (ce qui correspond à une densité de flux d'évaporation d'environ 0.11 cm/j) alors que ce taux n'est plus que de $\phi_{NaCl,\infty} = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ g/h}$ dans la phase d'évaporation lente, soit une réduction par un facteur d'environ 40 par rapport au taux de la première phase ϕ_{CRP} ($\frac{\phi_{NaCl,\infty}}{\phi_{CRP}} \approx \frac{1}{40}$).

Le point remarquable est que bien que considérablement plus faible le taux d'évaporation n'est pas nul une fois que la croûte s'est formée. Ce résultat se distingue des travaux de Eloukabi et al. [2013] par exemple qui ont considéré sans doute un peu trop rapidement que la croûte bloque complètement l'évaporation.

Comme rappelé sur la Figure 4.2 et présenté dans le chapitre précédent, la croûte s'épaissit au cours de l'évaporation. On retrouve les trois périodes du séchage susmentionnées, qui correspondent sur la Figure 4.2 à un taux de croissance plus élevée pendant la première phase, une phase de transition rapide et une phase correspondante à la phase d'évaporation fortement ralentie où le taux de croissance de la croûte est lui aussi fortement réduit par rapport à la première phase.

Une question essentielle dans ce contexte est comment expliquer l'évolution caractéristique de l'épaisseur de la croûte rappelée sur la Figure 4.2 et le taux d'évaporation.

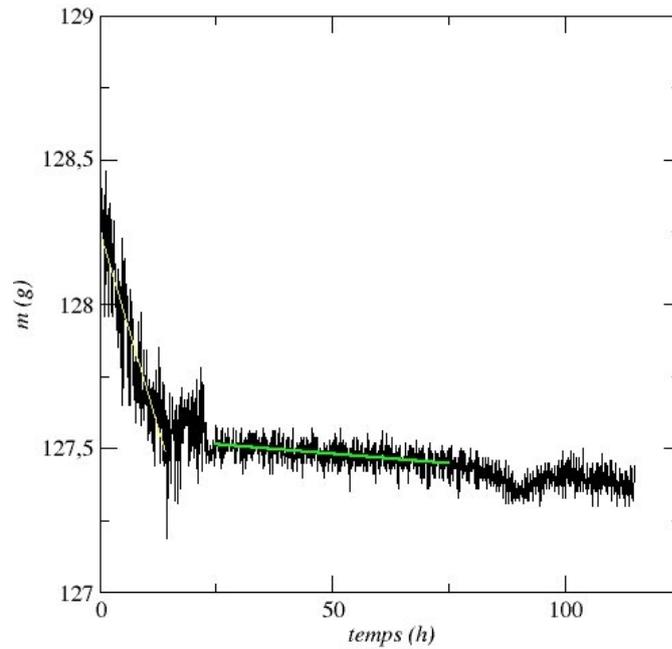


Figure 4.1. – Masse évaporée en fonction du temps pour les billes 1 – 50 μm .

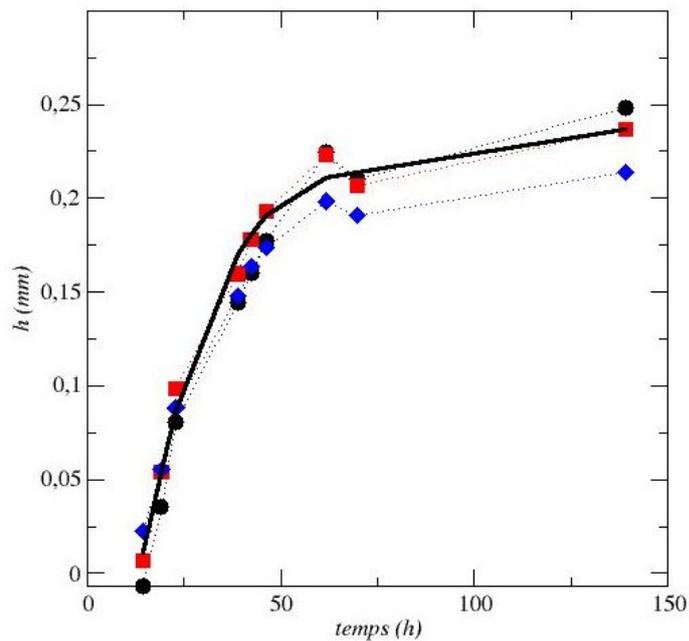


Figure 4.2. – Exemple de variation de l'épaisseur de la croûte lors de l'évaporation mesurée à l'aide du scanner 3D (cf. Chapitre précédent) pour le cas des billes 40 – 70 μm . Les symboles sont des points de mesures (moyenne sur des couronnes à différents rayons). La courbe noire est un ajustement matérialisant la variation moyenne de l'épaisseur de la croûte.

tion très faible observé au cours de la phase durant laquelle le taux de croissance de la croûte est lui aussi beaucoup plus faible. L'hypothèse de départ est de supposer la croûte poreuse car sinon on voit mal comment l'évaporation ne pourrait pas être nulle. Comme schématisée sur la Figure 4.3, une hypothèse simple consiste alors à supposer que la croûte est sèche et forme une barrière à la diffusion

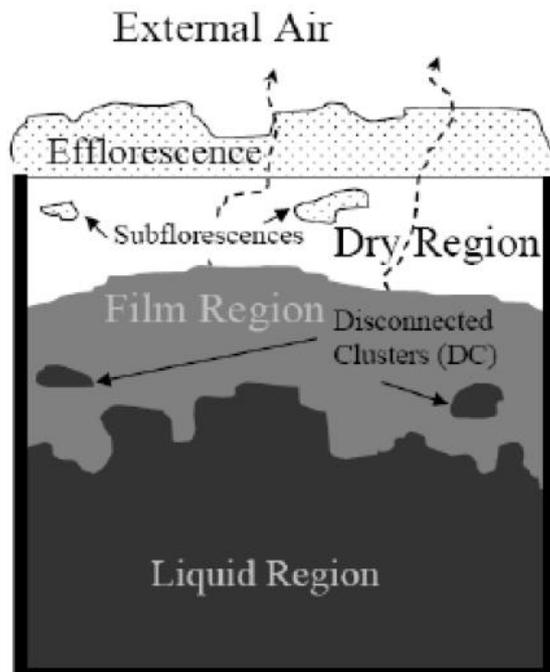


Figure 4.3. – Hypothèse de croûte sèche. Schéma de la résistance à la diffusion de la vapeur due à la croûte.

Si l'on désigne par h l'épaisseur de la croûte, on peut estimer facilement le coefficient de diffusion apparent d'une telle couche permettant d'obtenir la réduction de flux observée. Soit,

$$\phi_{NaCl,\infty} \approx \frac{\phi_{CRP}}{40} \approx D_{app} A \frac{\Delta C}{h} \quad (4.1)$$

où A est la surface de la croûte (c'est-à-dire la surface d'une section droite du tube contenant les billes), et ΔC l'écart en concentration de vapeur entre une solution saturée ($\varphi_{NaCl} = 75\%$) et le champ lointain (correspondant à la solution de $LiBr$, $\varphi_{LiBr} = 7\%$). En prenant une épaisseur de croûte $h = 1$ mm, l'application numérique donne $\frac{D_{app}}{D} \approx 10^{-3}$ où D est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air ($D = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$). Ceci correspond à une réduction extrêmement forte du coefficient de diffusion. On rappelle par exemple que pour un sable $\frac{D_{app}}{D} \approx 0.7$. Cela n'est possible que pour une croûte à la porosité, notée ε , extrêmement faible (en première approximation $\frac{D_{app}}{D} \approx \varepsilon$ si l'on oublie l'effet de la tortuosité). Par ailleurs, contrairement au dessin de la Figure 4.2, il est certain que la croûte est à sa base avec du liquide car les expériences du chapitre précédent montre que la saturation globale en liquide est encore très élevée dans l'échantillon quand la phase à très faible taux d'évaporation est atteinte. Ceci est confirmé par l'inspection visuelle qui montre la présence de la solution au contact de la croûte quand la croûte est grattée en fin d'expérience. On peut noter enfin que des expériences avec des milieux po-

reux saturés (car alimentée en permanence en solution) conduisent également à une diminution similaire du taux d'évaporation [Veran-Tissoires and Prat, 2014]. Enfin, il est connu que la solution aqueuse de $NaCl$ est presque parfaitement mouillante vis-à-vis de l'halite (l'halite est le nom de la forme cristallisée du $NaCl$; l'angle de contact est inférieur à 3° d'après Grange et al. [1980]).

Compte tenu de ces éléments, il semble plus raisonnable de supposer que la croûte est en réalité saturée de solution. On voit mal en effet pourquoi la solution en contact avec la croûte ne pourrait pas être pompée par capillarité à l'intérieur de la croûte. Il a déjà été montré que les croûtes pouvaient pomper par capillarité une solution [Veran-Tissoires and Prat, 2014] et que les croûtes avaient une structure poreuse [Sghaier and Prat, 2009] mais il s'agissait d'un type différent d'efflorescence (dit chou-fleur ou "patchy" qui ne conduit pas à la réduction spectaculaire du taux d'évaporation observée dans le cas de l'efflorescence de type croûte).

Enfin, on peut noter que la croûte continue de croître pendant la phase d'évaporation très lente (comme le montre les relevés effectués à l'aide du scanner 3D présentés au Chapitre précédent et le rappelle la Figure 4.2). Dans le cadre de l'hypothèse de croûte sèche, on ne voit pas bien quel mécanisme pourrait expliquer cette croissance alors que l'hypothèse de croûte mouillée permet de continuer à alimenter en ions la surface supérieure de la croûte où le sel peut donc précipiter.

En conclusion, l'objectif de ce chapitre est de contribuer à la compréhension des phénomènes observés, *i.e.* principalement le très faible taux d'évaporation et la croissance de la croûte dans la phase à très faible évaporation, en faisant l'hypothèse que la croûte est poreuse et pompe la solution par capillarité (hypothèse de croûte mouillée).

Pour cela, un modèle simple de la croissance de la croûte est développé, nécessitant cependant la mise en œuvre d'une méthode de résolution numérique. Ceci conduit finalement à discuter la croissance de la croûte à partir de simulations numériques

4.1 MODÉLISATION

La situation considérée est schématisée sur la Figure 4.4. La croûte est poreuse. Sa porosité est notée ε . La vapeur résultant du processus d'évaporation peut échapper de la croûte seulement depuis sa surface supérieure située à $z = h(t)$; $h(t)$ est la hauteur de la croûte.

Le modèle de croissance de la croûte est basé sur l'approche continue classique des milieux poreux. Le modèle est 1D. L'équation de transport de sel dissous dans la croûte s'écrit dans ces conditions, *e.g.* Sghaier et al. [2007],

$$\frac{\partial \rho_l \varepsilon C}{\partial t} + U_l \frac{\partial (\rho_l C)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_l \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} \right) - f \quad (4.2)$$

où U_l est la vitesse de filtration (vitesse de Darcy), ρ_l la masse volumique de la solution, ε est la porosité de la croûte, D_s^* est le coefficient de diffusion effectif du sel dissous. Dans ce chapitre exclusivement, nous noterons C la fraction massique en

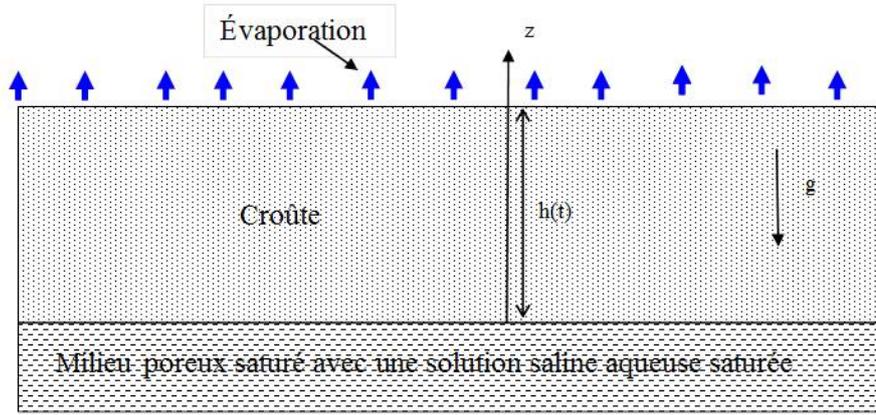


Figure 4.4. – Schéma du problème étudié. La fraction massique du sel dans la solution à l’interface entre le milieu poreux et la croûte est la fraction massique de saturation.

ions au lieu de χ précédemment utilisé. f est la vitesse de dissolution-précipitation par unité de volume de croûte. f est exprimé comme suit

$$f = -\rho_{cr} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (4.3)$$

où ρ_{cr} est la masse volumique de l’halite (cristaux). D’après Derluyn [2012], f peut s’écrire sous la forme,

$$-\rho_{cr} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \varepsilon K_{cr} (\sigma - 1)^{gr} \quad (4.4)$$

où σ est donné par

$$\sigma = \frac{mo}{mo_{sat}}. \quad (4.5)$$

Dans l’Équation 4.5, mo est la molalité et mo_{sat} est la molalité à la saturation ($mo_{sat} = 6.1$ M pour $NaCl$). Exprimé en terme de fraction massique C , σ s’écrit,

$$\sigma = \frac{mo}{mo_{sat}} = \frac{C(1 - C_{sat})}{(1 - C)C_{sat}} \quad (4.6)$$

où C_{sat} est la solubilité ($C_{sat} = 0.264$ pour le $NaCl$). Selon les données rapportées dans la thèse de Derluyn [2012], $gr = 1$, $K_{cr} \approx 0.41 \text{ kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour la précipitation ou $K_{cr} \approx 0.0128 \text{ kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour la dissolution tandis que la sursaturation σ est au maximum de l’ordre de 1.6 selon Desarnaud et al. [2014] ou Naillon et al. [2015]. On peut noter que le sel peut soit précipiter ou soit se dissoudre dans la croûte avec ce modèle.

Condition aux limites en bas de la croûte

La solution est supposée être saturée à l'intérieur du milieu poreux sur lequel se développe la croûte. Donc,

$$C = C_{sat} \text{ à } z = 0 \quad (4.7)$$

Conditions sur l'interface mobile ($z = h(t)$)

Considérons un volume élémentaire $A dh$ où A est la surface de la croûte (section droite de la croûte). La masse du sel dans le volume avant le déplacement de la surface de la croûte sur une distance dh est m_{avant}

$$m_{avant} = 0. \quad (4.8)$$

La masse du sel dans le volume après le déplacement de la surface de la croûte sur une distance dh est $m_{après}$,

$$m_{après} = \varepsilon dh A \rho_l C + (1 - \varepsilon) dh A \rho_{cr} \quad (4.9)$$

La variation de la masse de sel dans le volume élémentaire considéré est égal au flux de sel entrant dans ce volume pendant l'intervalle de temps dt

$$(\rho_l C U_s + \rho_{cr} U_{cr}) A dt = m_{après} - m_{avant} \quad (4.10)$$

En combinant les équations (4.8) (4.9) et (4.10) et en prenant en compte le fait que la phase solide est immobile ($U_{cr} = 0$) on obtient,

$$\rho_l C U_s = (\varepsilon \rho_l C + (1 - \varepsilon) \rho_{cr}) \frac{dh}{dt} \text{ à } z = h(t) \quad (4.11)$$

ce qui conduit à

$$\rho_l C U_l - \rho_l \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} = (\varepsilon \rho_l C + (1 - \varepsilon) \rho_{cr}) \frac{dh}{dt} \text{ à } z = h(t) \quad (4.12)$$

Un raisonnement similaire pour l'eau pure conduit à

$$m_{avant} = \rho_v dh A \quad (4.13)$$

où ρ_v est la concentration en vapeur d'eau (kg.m^{-3}) à l'interface. Cette dernière est connue (si la température et la concentration en sel en solution sont connues)

$$m_{avant} = \varepsilon \rho_l (1 - C) dh A \quad (4.14)$$

$$(\rho_l (1 - C) U_e - j) A dt = m_{après} - m_{avant} \quad (4.15)$$

où j est le flux d'évaporation ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). D'où

$$\rho_l (1 - C) U_e = (\varepsilon \rho_l (1 - C) - \rho_v) \frac{dh}{dt} + j. \quad (4.16)$$

En sommant les équations (4.11) et (4.16), nous obtenons

$$\rho_l U_l = (\varepsilon \rho_l - \rho_v + (1 - \varepsilon) \rho_{cr}) \frac{dh}{dt} + j \text{ en } z = h(t) \quad (4.17)$$

Il est à noter que la vitesse de filtration est spatialement uniforme au sein de la croûte (sous l'hypothèse que la variation de masse volumique de la solution est négligeable). C'est une conséquence de l'équation de la conservation de la masse. Cette vitesse est donc donnée par l'Équation (4.17).

4.2 MÉTHODE DE RÉOLUTION

En résumé, les équations à résoudre sont donc les suivantes :

$$\frac{\partial \rho_l \varepsilon C}{\partial t} + U_l \frac{\partial (\rho_l C)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_l \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} \right) - f \quad (4.18)$$

$$f = -\rho_{cr} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (4.19)$$

$$-\rho_{cr} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \varepsilon K_{cr} (\sigma - 1)^{gr} \quad (4.20)$$

$$\sigma = \frac{C(1 - C_{sat})}{(1 - C)C_{sat}} \quad (4.21)$$

$$C = C_{sat} \text{ en } z = 0 \quad (4.22)$$

$$\rho_l C U_l - \rho_l \varepsilon D_s^* \frac{\partial C}{\partial z} = (\rho_l C \varepsilon + \rho_{cr} (1 - \varepsilon)) \frac{dh}{dt} \text{ en } z = h(t) \quad (4.23)$$

$$\rho_l U_l = (\varepsilon \rho_l - \rho_v + (1 - \varepsilon) \rho_{cr}) \frac{dh}{dt} + j \text{ en } z = h(t) \quad (4.24)$$

La condition initiale est

$$C = C_{sat} \forall t. \quad (4.25)$$

Ce problème est résolu numériquement à l'aide d'une méthode aux volumes finis [Patankar, 1980]. Une difficulté est que le domaine de calcul est de taille variable puisque l'épaisseur de la croûte varie avec le temps. La méthode pour prendre en compte cet aspect est décrite dans l'Annexe D tandis que les données numériques utiles sont résumées dans le Tableau 4.1

Avant de passer à des résultats numériques, on peut noter que contrairement au cas d'une interface fixe (évaporation à partir d'un milieu poreux saturé), la vitesse de filtration induite dans la croûte est d'après l'Équation(4.24) plus faible que la vitesse d'évaporation $\frac{j}{\rho_l}$.

4.3 RÉSULTATS

On se propose d'exploiter le modèle ci-dessus vis-à-vis des points principaux suivant :

- pourquoi la croûte peut-elle croître sur une hauteur notable sans que ses pores se bouchent (ou avant que les pores se bouchent ?)

C_{sat}	Fraction massique à la solubilité	0.264
D_v	Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air	$2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_s	Coefficient de diffusion des ions dans l'eau	$1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_s^*	Coefficient de diffusion effectif du sel	$\varepsilon^{0.4} D_s$
g	Accélération de la pesanteur	$9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
gr	Exposant réaction	1
J_e	Flux d'évaporation	$1 \text{ cm/jour} = 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
K_{cr}	Coefficient réaction précipitation-dissolution en volume	$\approx 0.410 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (précipitation) $\approx 0.0128 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (dissolution)
R	Constante des gaz	$8.3144621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T	Température	293 K
ε	Porosité	≈ 0.4
μ	Viscosité dynamique de la solution	$\approx 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
ρ_{cr}	Masse volumique des cristaux	$2160 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_e	Masse volumique de l'eau	$1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_l	Masse volumique de la solution (eau + ions dissous)	$\frac{\rho_e}{1-bc}$ avec $b = 0.7$ à 20°C
γ	Tension de surface	$82 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ (solution saturée en <i>NaCl</i>)

Table 4.1. – Données d'entrée pour le *NaCl*

- comment peut-elle croître à très faible taux d'évaporation ?
- quelle est l'origine physique du très faible taux d'évaporation observé dans la phase d'évaporation lente ?

4.3.1 Première phase

Des premières indications peuvent être obtenues en faisant l'hypothèse que le flux d'évaporation est constant. Nous avons pris $j = \phi/A = 0.1 \text{ cm/j}$, ce qui correspond à la première phase où le taux d'évaporation est le plus élevé sur la Figure 4.1. La porosité initiale de la croûte est 0.5 et sa hauteur initiale a été fixée à 100 microns. Le calcul s'arrête lorsque $\varepsilon(h) = 0.01$.

Comme on peut le voir sur la Figure 4.5 et la Figure 4.6, la croissance de la croûte s'accompagne d'un colmatage progressif lié à la précipitation du sel. Le colmatage est d'après ce modèle le plus rapide en surface où la porosité devient très faible. On peut voir aussi que la sursaturation augmente au fur et à mesure que la croûte s'épaissit. Le profil de fraction massique en ions montré dans l'insertion de la Figure 4.6 est cohérent avec les résultats connus pour le transport d'ions dans un mi-

lieu poreux en situation de séchage, *e.g.* Huinink et al. [2002], ou dans des milieux poreux saturés avec évaporation à leur surface, *e.g.* Veran-Tissoires et al. [2012b]; Veran-Tissoires and Prat [2014]. Il est ainsi bien connu que le transport advectif au sein du milieu poreux induit par l'évaporation conduit à la formation d'un pic de concentration à la surface où s'effectue l'évaporation. Cette sursaturation plus marquée en surface conduit à une précipitation préférentielle en sommet de croûte qui permet la croissance de la croûte mais provoque aussi un colmatage plus rapide en sommet de croûte (Figures 4.5 et 4.6).

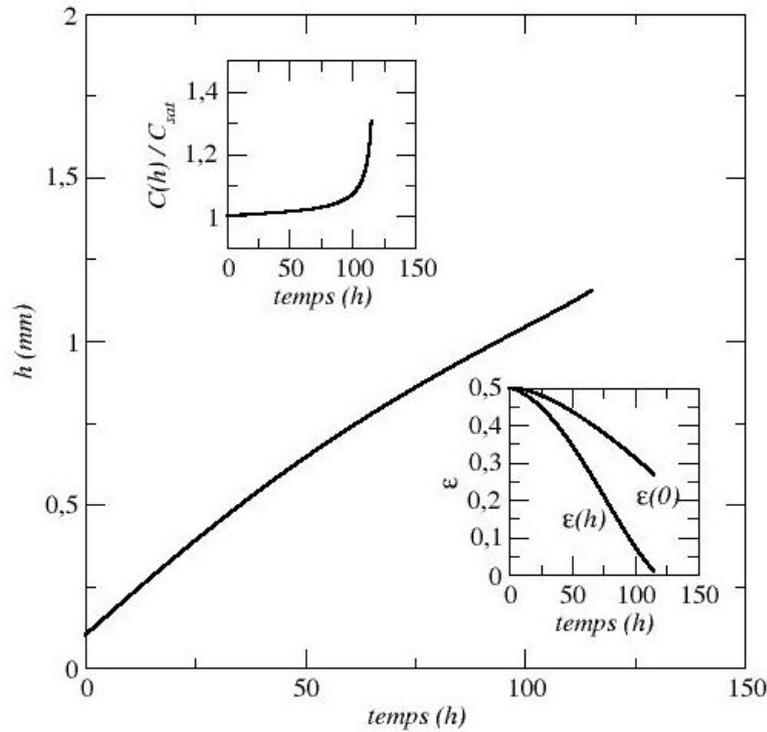


Figure 4.5. – Variation de la hauteur de la croûte au cours de sa croissance. L'insertion de droite montre la variation de la porosité au sommet de la croûte ($\varepsilon(h)$) et à sa base ($\varepsilon(0)$) tandis que l'insertion de gauche montre la variation de la sursaturation ($C(h)/C_{sat}$) en sel au sommet de la croûte.

4.3.2 Vers la seconde phase avec variation du flux d'évaporation imposée

Dans cette section, nous imposons une variation du taux d'évaporation représentatif des expériences. Pour cela nous avons représenté l'évolution de la masse évaporée à l'aide de la formule suivante :

$$m_a(t) = 0.8564 \exp(-2.765 \cdot 10^{-3}t) + 127.6 \exp(-2.069 \cdot 10^{-7}t) \quad (4.26)$$

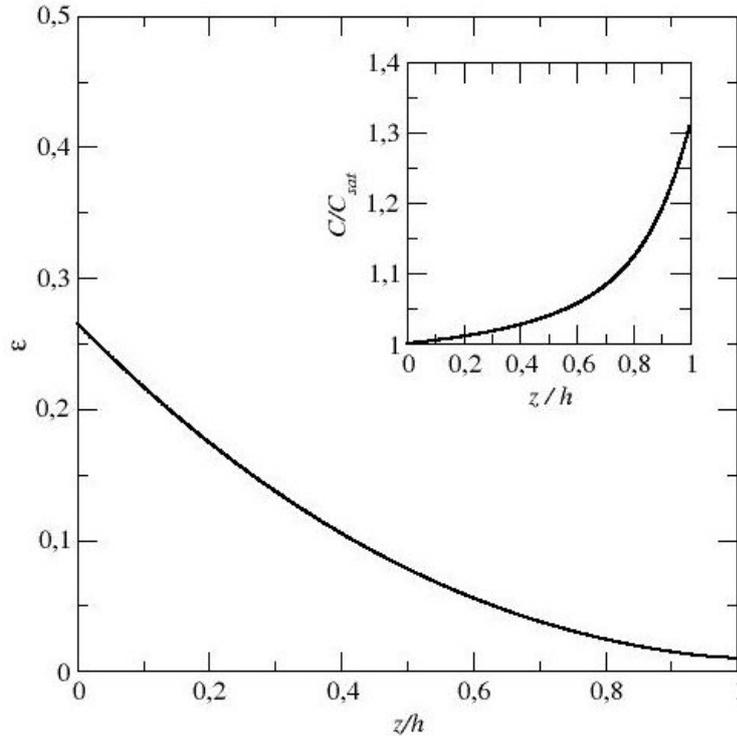


Figure 4.6. – Variation de la porosité le long de la croûte quand le calcul est arrêté (soit quand $\varepsilon(h) = 0.01$). L'insertion montre la variation de la sursaturation en ions le long de la croûte au même moment.

où m_a est en grammes et t en minutes. L'ajustement par cette formule correspond à la courbe en rouge sur la Figure 4.7. La variation du taux d'évaporation correspondante ($\phi = -\frac{dm_a}{dt}$) est montré dans l'insertion de la Figure 4.7. On retrouve les trois principales phases du séchage. La première phase où le taux est le plus grand ($\phi \approx \phi_{CRP}$), la phase de transition où le taux diminue rapidement, puis la phase d'évaporation lente où le taux d'évaporation se stabilise à une valeur qui est environ 35 fois plus faible que dans la première phase ($\phi \approx \phi_{CRP}/35$).

Le modèle de croissance de croûte est ensuite résolu en imposant $j = \frac{-dm_a}{A dt}$ dans la condition à la limite (4.24); A est la surface de la croûte (surface de diamètre 37 mm, cf. Chapitre précédent).

Les résultats sont montrés sur les Figures 4.8 et 4.9. On peut voir sur la Figure 4.8 que la variation de l'épaisseur de la croûte est remarquablement similaire à l'observation expérimentale (Figure 4.2). On retrouve la phase initiale de croissance rapide, la très courte phase de transition et la phase à très faible taux d'évaporation où la croissance est beaucoup plus lente.

L'évolution de la sursaturation montrée dans l'insertion de gauche de la Figure 4.8, est cohérente avec cette évolution de l'épaisseur. La phase de croissance rapide est caractérisée par une phase de croissance de la sursaturation en sommet de croûte (et donc une augmentation du taux de précipitation) alors que la phase de transition est marquée par une augmentation rapide de la sursaturation qui devient beaucoup plus faible durant la dernière phase où la croissance de la croûte devient très lente.

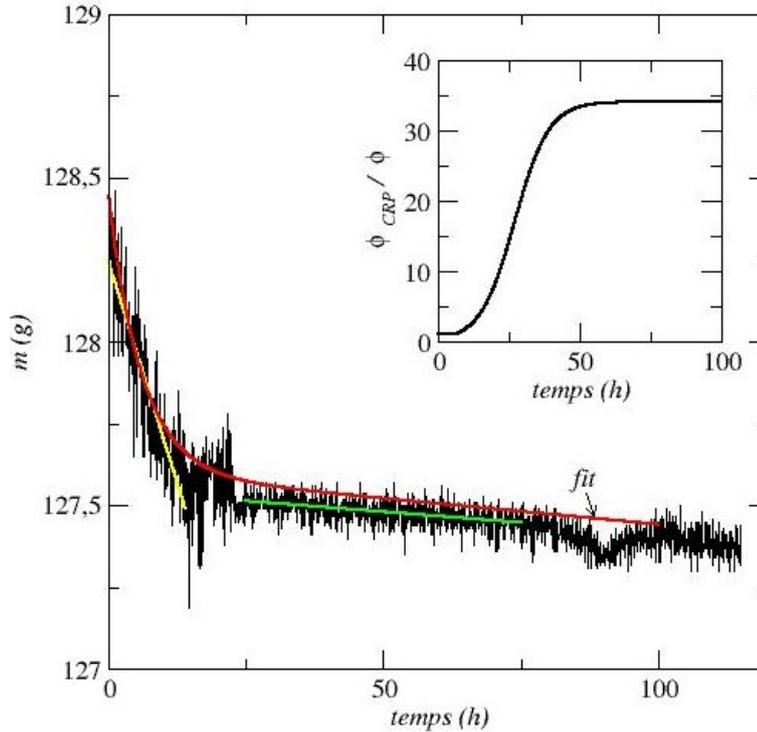


Figure 4.7. – Masse évaporée en fonction du temps pour les billes 1 – 50 μm . La courbe rouge (“fit”) correspond à l’ajustement donné par l’Équation (4.26).

4.3.3 Origine de la variation du taux d’évaporation

Même si le calcul à taux d’évaporation imposé éclaire les mécanismes de croissance et conforte “l’hypothèse de croûte mouillée”, il est évidemment souhaitable de tenter de comprendre aussi l’origine physique de l’évolution observée du taux d’évaporation.

Comme le montre les résultats de la section précédente, la croissance de la croûte est caractérisée par un colmatage progressif des pores de la surface de la croûte (comme en témoigne l’évolution de la porosité $\varepsilon(h)$ qui diminue au cours du temps).

Il est physiquement assez clair que si les pores se bouchent en surface, cela doit modifier le taux d’évaporation. Un modèle simple, utilisé par exemple dans Desarnaud et al. [2015] consiste à supposer que le taux d’évaporation est proportionnel à la surface mouillée (surface des pores). Ceci revient dans notre modèle à supposer que le taux d’évaporation est proportionnel à la porosité en sommet de croûte (assimilée à la fraction surfacique des pores à la surface). Soit ici,

$$\frac{\phi}{\phi_{CRP}} = \frac{\varepsilon(h, t)}{\varepsilon_0} \quad (4.27)$$

L’utilisation de ce modèle qui permet de calculer l’évolution du taux d’évaporation et donc de la masse évaporée conduit aux résultats des Figures 4.10 et 4.11

Même si la hauteur de croûte atteinte est plus importante que dans l’expérience et dans la simulation à taux d’évaporation variable imposée, on retrouve qualitati-

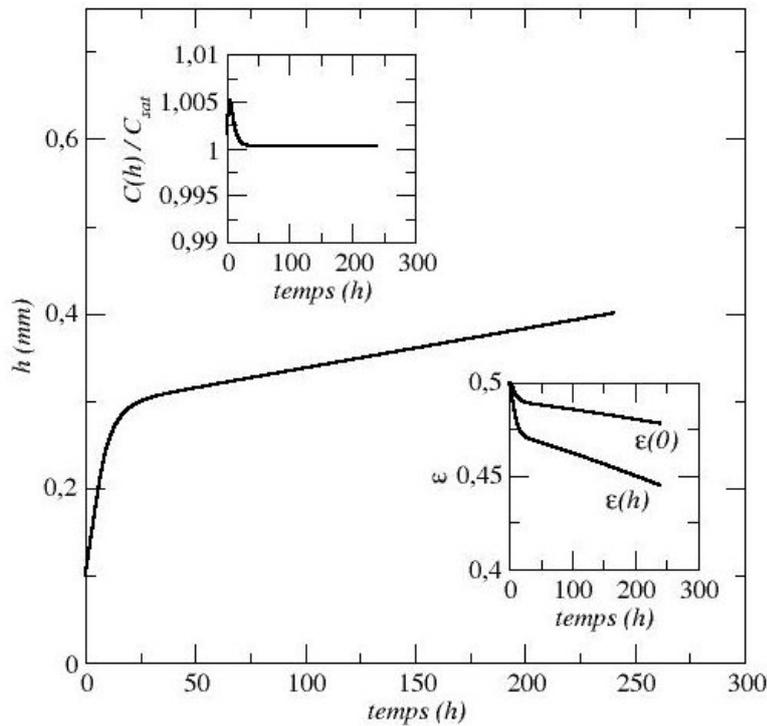


Figure 4.8. – Variation de la hauteur de la croûte au cours de sa croissance à taux d'évaporation variable imposé. L'insertion de droite montre la variation de la porosité au sommet de la croûte ($\varepsilon(h)$) et à sa base ($\varepsilon(0)$) tandis que l'insertion de gauche montre la variation de la sursaturation ($C(h)/C_{sat}$) ouvrable en sel au sommet de la croûte.

vement plusieurs des tendances expérimentales comme le ralentissement de la croissance et la diminution du taux d'évaporation (voir l'insertion sur la perte de masse de la Figure 4.10).

Toutefois, l'évolution de l'épaisseur de la croûte est beaucoup plus progressive que dans l'expérience ou dans la simulation à taux d'évaporation variable imposée. Il en va de même en ce qui concerne la variation de la masse évaporée (notée δ_m sur la Figure 4.10).

On retrouve aussi la variation de la sursaturation en surface qui passe par un maximum quand le taux d'évaporation commence à diminuer suffisamment. Ici encore cette variation est beaucoup plus progressive que dans la simulation à taux d'évaporation variable imposé (comparer les insertions de gauche des Figures 4.8 et 4.10). La valeur maximum de la sursaturation est en revanche plus grande dans le cas de la simulation utilisant l'Équation (4.27).

Enfin, le colmatage est beaucoup plus marqué avec ce modèle d'évaporation comme le montre les évolutions de la porosité (comparer les Figures 4.9 et 4.11).

L'Équation (4.27) qui exprime une simple proportionnalité entre le taux d'évaporation et la fraction de surface mouillée n'est toutefois pas en accord avec les résultats classiques concernant l'évaporation à partir d'une surface poreuse. Ce problème a fait l'objet de nombreuses études depuis les premiers travaux de Suzuki and Maeda

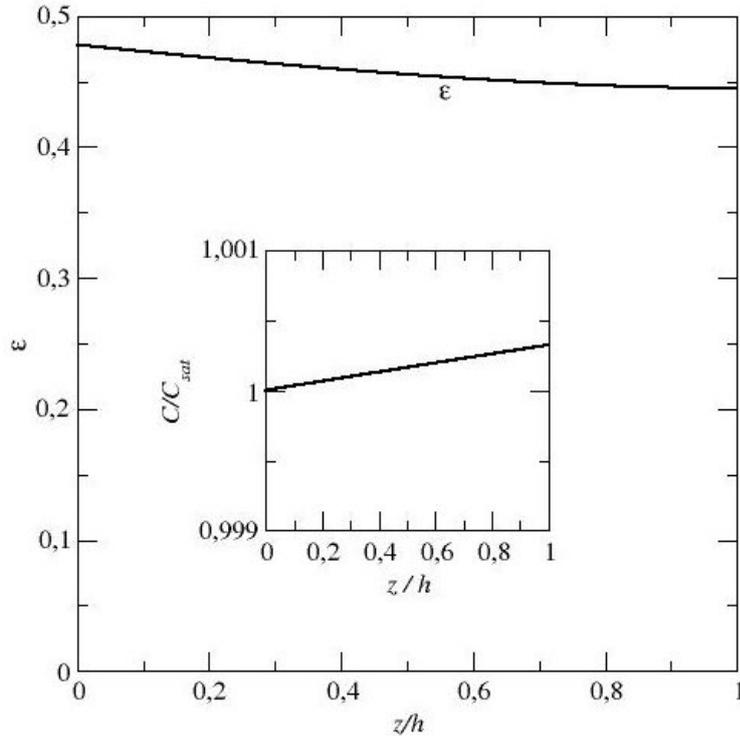


Figure 4.9. – Calcul à taux d'évaporation variable imposé. Variation de la porosité le long de la croûte quand le calcul est arrêté (à $t \approx 250$ h). L'insertion montre la variation de la sursaturation en ions le long de la croûte au même moment.

[1968], voir par exemple les articles récents de D.Or et collègues pour une revue bibliographique, *e.g.* Haghghi et al. [2013]. Le résultat clé est que contrairement à l'Équation (4.27)) le taux d'évaporation n'est généralement pas proportionnel à la surface mouillée. En réalité le taux d'évaporation varie très peu en fonction de la fraction de la surface mouillée tant que la taille typique des zones mouillées à la surface reste suffisamment faible devant l'échelle de longueur caractéristique des transferts externes (épaisseur de couche limite en séchage convectif, taille de l'ordre de grandeur de notre ciel dans les expériences avec ciel, etc...). Ceci peut illustrer en considérant le système modèle représenté sur la Figure 4.12.

Cette surface est caractérisée par la distance en moyenne d entre deux pores et le rayon r_p des pores à la surface, la troisième échelle de longueur du problème étant l'échelle des transferts externes δ (épaisseur de couche limite). Une approximation classique pour calculer l'évaporation à partir d'une telle surface (en supposant un transfert purement diffusif au sein de la couche externe d'épaisseur δ) est donnée par l'Équation (4.28) due à Schlünder [1988]

$$\frac{\phi}{\phi_{ref}} = \frac{1}{1 + \frac{2}{\pi} \frac{\sqrt{\pi r_p^2}}{\delta} \sqrt{\frac{1}{4\theta_{surf}} \left(\sqrt{\frac{\pi}{4\theta_{surf}}} - 1 \right)}} \quad (4.28)$$

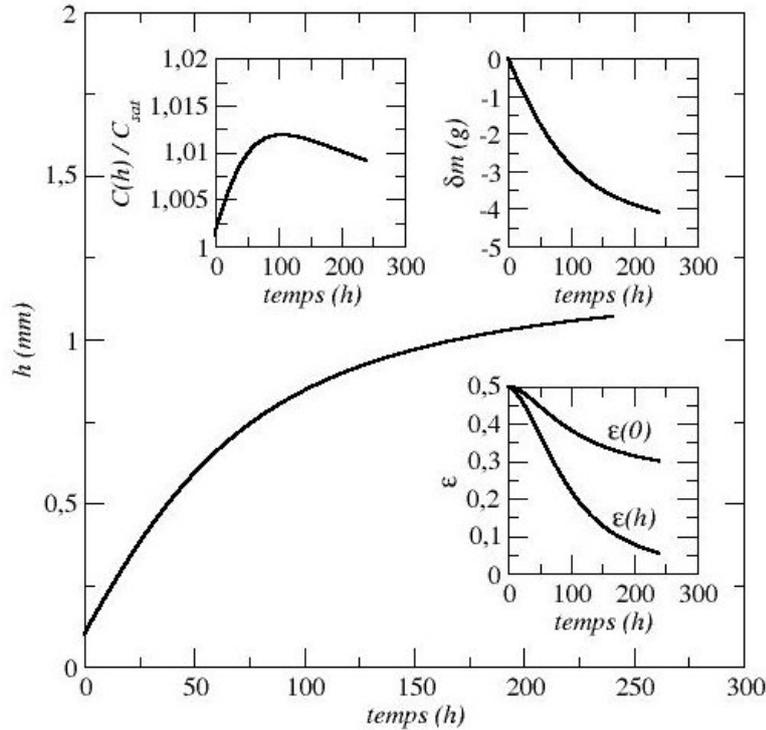


Figure 4.10. – Simulation avec le taux d'évaporation proportionnel à la porosité de surface de la croûte. Variation de la hauteur de la croûte au cours de sa croissance. L'insertion en bas à droite montre la variation de la porosité au sommet de la croûte ($\varepsilon(h)$) et à sa base ($\varepsilon(0)$) tandis que l'insertion de gauche montre la variation de la sursaturation en sel au sommet de la croûte. L'insertion en haut à droite montre l'évolution de la masse d'eau évaporée.

où θ_{surf} est la fraction surfacique mouillée que nous assimilons à la porosité ε du milieu poreux en surface.

L'application de la formule de Schlünder conduit à l'évolution typique illustrée sur la Figure 4.13. Le résultat remarquable est que le taux d'évaporation varie très peu avec la fraction de surface mouillée sur une large plage de variation et ce d'autant plus que la surface est finement divisée (i.e. $d \ll \delta$, les cas montrés sur la Figure 4.13 correspondant donc en réalité à des surfaces peu divisées). En clair cela signifie qu'il faut que fraction surfacique de surface mouillée deviennent très faible pour commencer à voir un impact significatif de cette dernière sur le taux d'évaporation.

Ceci est illustré sur la Figure 4.14 (où on a pris, comme expliqué dans l'Annexe E, $\delta = 24.5$ mm). La taille d correspond à un pavage la surface par des motifs de taille d (censé représenter la taille moyenne entre sites d'évaporation à la surface de la croûte ; les valeurs de d (4 – 10 mm) ont été en fait choisies à partir de l'examen des films montrant la formation de la croûte. Ces films suggèrent de représenter la croûte comme un pavage de motifs imperméables dont la taille typique est de quelques mm, l'évaporation se faisant dans les zones de contact de ces motifs.

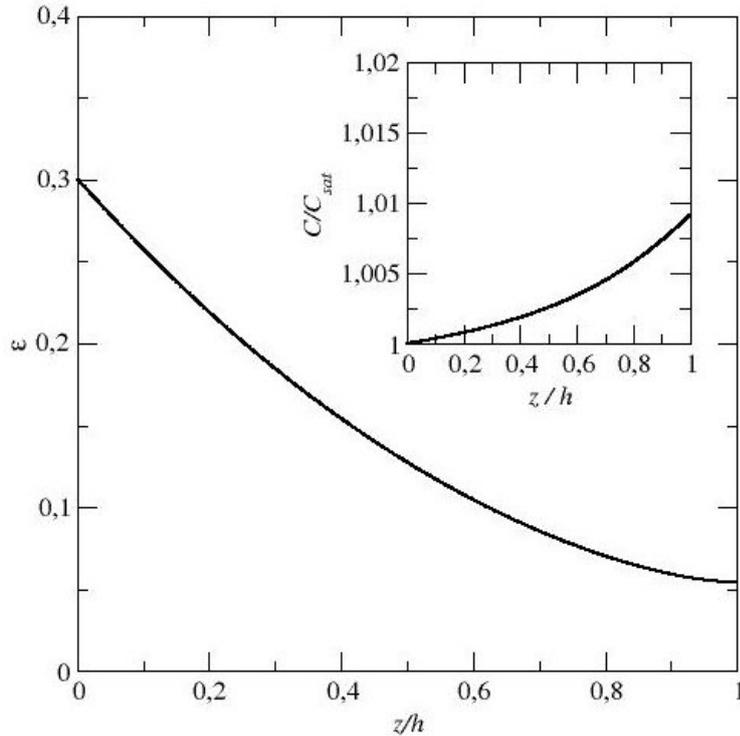


Figure 4.11. – Simulation avec le taux d'évaporation proportionnel à la porosité de surface de la croûte. Variation de la porosité le long de la croûte quand le calcul est arrêté (soit à $t \approx 250$ h.). L'insertion montre la variation de la sursaturation en ions le long de la croûte au même moment.

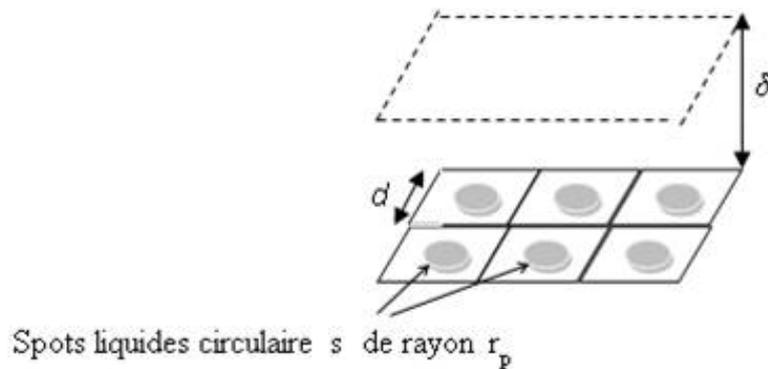


Figure 4.12. – Surface poreuse modèle.

Avec ces valeurs des paramètres, le modèle de Schlünder indique qu'une forte diminution du taux d'évaporation, compatible avec l'observation expérimentale $\frac{\phi_{NaCl, \infty}}{\phi_{CRP}} \approx \frac{1}{40}$, est possible à condition que la porosité surfacique devienne très faible (inférieure à 10^{-4} pour le cas $d = 10$ mm par exemple).

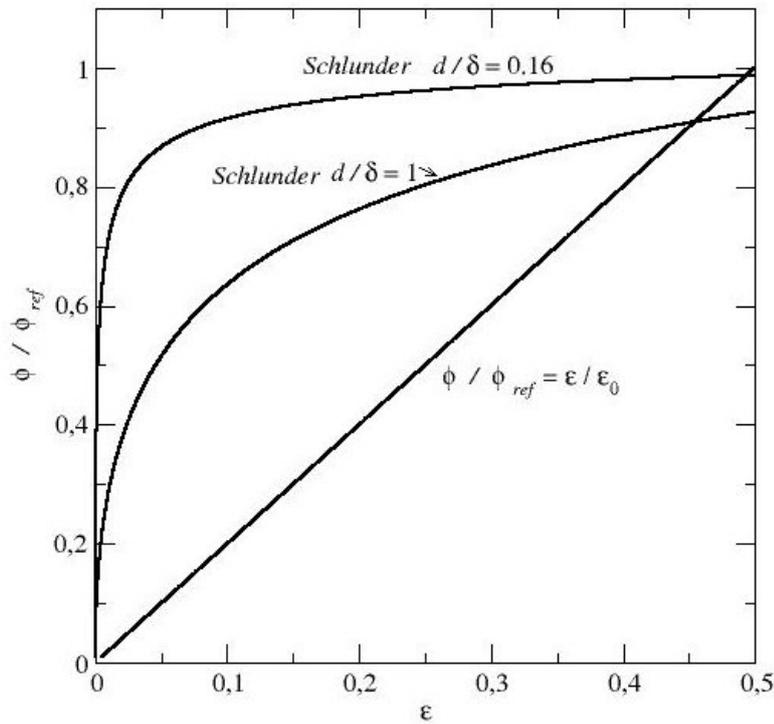


Figure 4.13. – Variation du taux d'évaporation en fonction de la porosité de la surface poreuse. Comparaison entre les résultats donnés par la formule de Schlünder (Équation (4.28)) et le modèle supposant une simple variation proportionnelle à la surface mouillée (Équation (4.27)).

Le calcul de la croissance de la croûte avec le modèle de Schlünder a été effectué pour $d = 6$ mm et reliant porosité et rayon de pore à la surface par

$$\varepsilon = \frac{\pi r_p^2}{d^2} \quad (4.29)$$

Ceci a conduit aux résultats présentés sur les Figures 4.15 et 4.16. L'amélioration par rapport à la simulation utilisant l'Équation (4.27) (taux d'évaporation proportionnel à la porosité) est une transition brusque entre la phase à taux de croissance rapide et la phase à taux de croissance beaucoup plus lente de la croûte (Figure 4.15). Il en va de même concernant l'évolution la masse d'eau évaporée (Figure 4.15 à comparer avec la Figure 4.10). L'évolution de la sursaturation en sommet de croûte est elle-aussi qualitativement plus proche de la simulation à taux d'évaporation variable imposé (comparer les insertions de gauche des Figures 4.8, 4.10 et 4.15).

En revanche la diminution du taux de croissance de la croûte ou du taux d'évaporation est nettement plus forte que dans la simulation à taux d'évaporation variable imposé. En clair $\frac{\phi_{NaCl,\infty}}{\phi_{CRP}} \ll \frac{1}{40}$ dans la phase à croissance lente dans la simulation avec le modèle de Schlünder.

Comme l'illustre la Figure 4.16, la simulation avec le modèle de Schlünder conduit à une très faible porosité à la surface de la croûte, région où se concentre l'essentiel de la variation de porosité et de sursaturation.

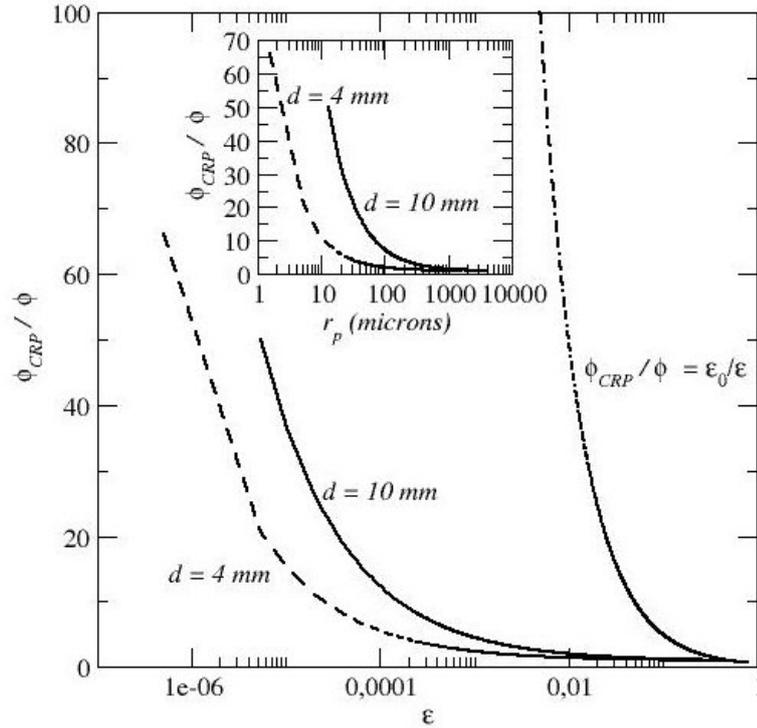


Figure 4.14. – Variation du taux d'évaporation en fonction de la porosité de la surface poreuse. Comparaison entre les résultats donnés par la formule de Schlünder (Équation (4.28) courbes pour $d = 4$ mm et $d = 10$ mm) et le modèle supposant une simple variation proportionnelle à la surface mouillée (Équation (4.27), courbe en tiret-point sur la droite). L'insertion montre l'évolution en fonction du rayon des pores de surface (assimilés à des disques mouillés) pour le cas "Schlünder". Noter que $\varepsilon = \frac{\pi r_p^2}{d^2}$.

La porosité en surface diminue ainsi beaucoup plus fortement que dans le cas de la simulation à taux d'évaporation variable imposé (comparer la Figure 4.9 et la Figure 4.16).

Enfin un point important à noter est que contrairement à ce que suggère l'expérience, le taux d'évaporation ne se stabilise pas dans la phase à faible taux de croissance autour d'une valeur de l'ordre de $\frac{\phi_{NaCl,\infty}}{\phi_{CRP}} \approx \frac{1}{40}$, que se soit dans les simulations utilisant l'Équation (4.27) (taux d'évaporation proportionnel à la porosité) ou le modèle de Schlünder (Équation (4.28)).

La Figure 4.17a montre la relation taux d'évaporation – porosité de surface déduite de la simulation où le taux d'évaporation de l'expérience est imposé (cf section 4.2). Ce résultat suggère une variation quasi-linéaire dans la zone de transition entre la phase d'évaporation (ou croissance) rapide et la phase lente. Cette évolution est comparée sur la Figure 4.17b à celles obtenues avec le modèle de Schlünder et avec le modèle simple où le taux d'évaporation est proportionnel à la surface mouillée. On peut observer que le taux d'évaporation varie beaucoup plus rapidement avec la porosité qu'avec le modèle de Schlünder ou le modèle de proportionnalité simple

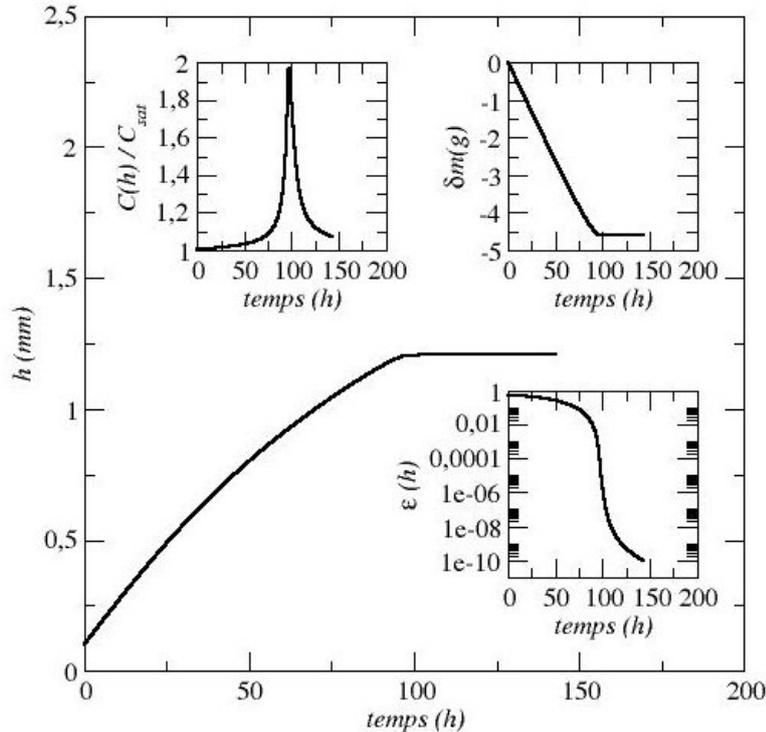


Figure 4.15. – Simulation avec le taux d'évaporation variant avec la porosité en sommet de croûte selon la formule de Schlünder (Équation (4.28)). Variation de la hauteur de la croûte au cours de sa croissance. L'insertion en bas à droite montre la variation de la porosité au sommet de la croûte ($\varepsilon(h)$) tandis que l'insertion de gauche montre la variation de la sursaturation en sel au sommet de la croûte. L'insertion en haut à droite montre l'évolution de la masse d'eau évaporée

avec la porosité de surface. Ceci peut s'interpréter comme une indication que la dynamique de constitution de la croûte, qui a un caractère 2D/3D (notamment dans sa phase initiale de constitution), conduit à une évolution de la structure poreuse superficielle de la croûte complexe que le modèle de Schlünder ou de proportionnalité simple avec l'aire mouillée en surface ne peuvent capturer.

4.4 CONCLUSION

Le modèle simple de croissance de la croûte présenté dans ce chapitre conforte clairement l'hypothèse de croûte mouillée, c'est-à-dire que cette dernière reste saturée en solution, au cours de sa croissance, y compris dans la phase où le taux de croissance et le taux d'évaporation deviennent considérablement plus faibles.

La croissance s'effectue grâce à la formation d'un pic de sursaturation en sommet de croûte qui favorise la précipitation en sommet de croûte.

La transition phase rapide de croissance / phase lente s'effectue avec une dynamique de la sursaturation en sommet de croûte caractérisée par une évolution non-monotone et un maximum à la transition.

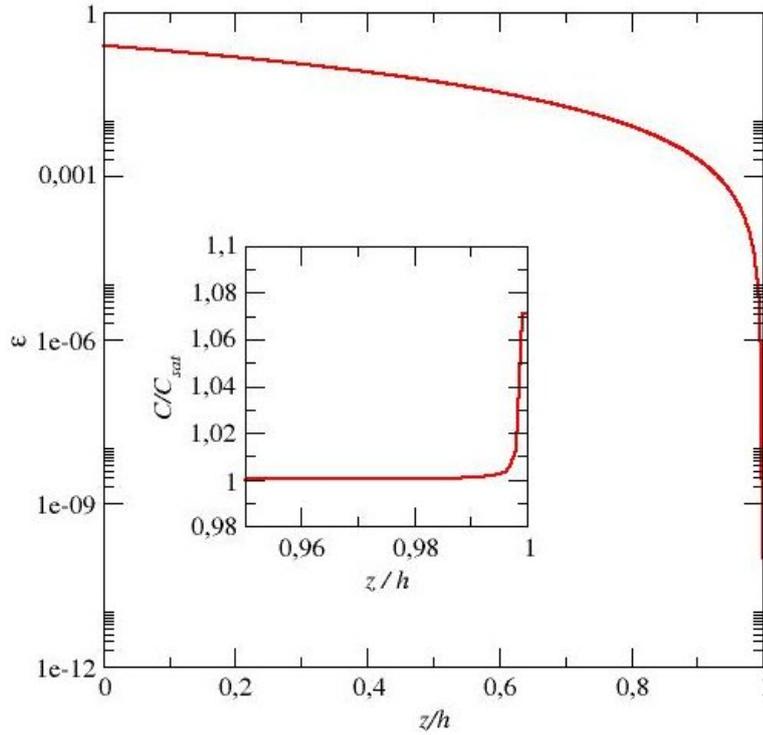


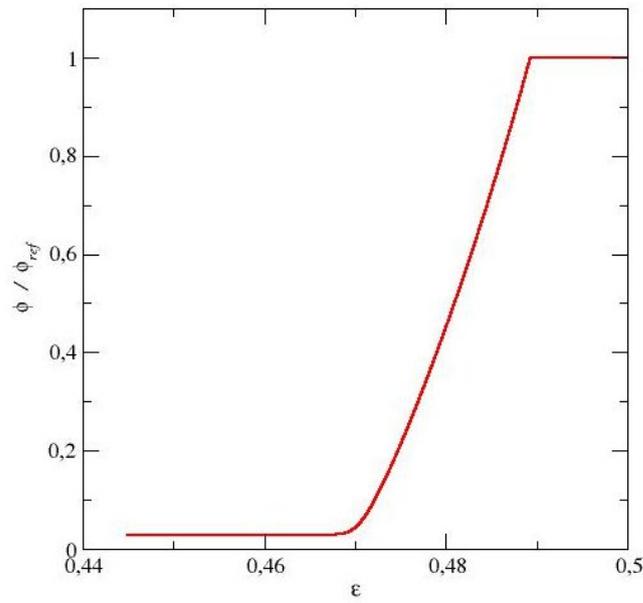
Figure 4.16. – Simulation avec le taux d'évaporation variant avec la porosité en sommet de croûte selon la formule de Schlünder (Équation (4.28)). Variation de la porosité le long de la croûte quand le calcul est arrêté (soit quand $\varepsilon(h) = 10^{-10}$!). L'insertion montre la variation de la sursaturation en ions le long de la croûte au même moment.

Ce modèle montre aussi que la croissance peut se faire pour les conditions de l'expérience sans bouchage notable des pores dû à l'évaporation (cas de la simulation où la cinétique d'évaporation expérimentale est imposée dans la condition à la limite).

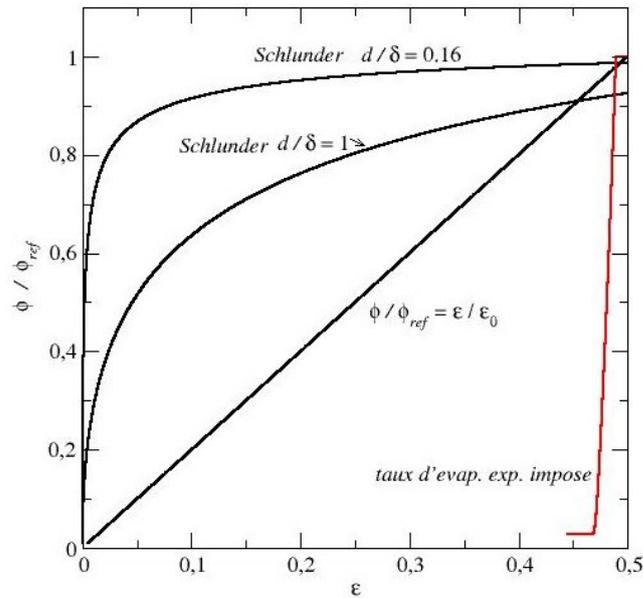
Les simulations suggèrent un mécanisme de stabilisation du taux d'évaporation très faible observé dans les expériences ($\frac{\phi_{NaCl,\infty}}{\phi_{CRP}} \approx \frac{1}{40}$). En effet, si la transition entre la phase à taux de croissance rapide et la phase lente se fait à une porosité de surface assez élevée, l'évolution ultérieure cette porosité va être faible (du fait de la baisse marquée de la sursaturation dans la phase de croissance lente) si bien que le taux d'évaporation va peu varier (cas de la simulation où le taux d'évaporation expérimental est imposé).

Toutefois, ce dernier point n'a pu être montré par les simulations effectuées où le taux d'évaporation a été exprimé en fonction de la porosité selon le modèle de Schlünder ou le modèle supposant une simple proportionnalité entre taux d'évaporation et porosité de surface. Cette partie de la modélisation doit donc être améliorée.

Ceci n'est pas vraiment surprenant compte tenu de la dynamique de constitution de la croûte, nettement plus compliqué en raison de son aspect 2D/3D (notamment dans sa phase initiale de constitution) que le simple mais instructif, du moins nous semble-t-il, modèle 1D de ce chapitre.



(a)



(b)

Figure 4.17. – (a) Variation du taux d'évaporation avec la porosité en sommet de croûte correspondant à la simulation où le taux d'évaporation observée dans l'expérience est imposé dans la condition à la limite Équation (4.24)(cf. section 4.2), (b) comparaison de la variation taux d'évaporation – porosité entre le cas où le taux d'évaporation de l'expérience est imposé (courbe en rouge), le cas où le taux d'évaporation varie avec la porosité en sommet de croûte selon la formule de Schlünder (Équation (4.28) et le cas où ce taux varie linéairement avec la porosité (modèle où le taux d'évaporation est proportionnel à la surface mouillée).

EFFLORESCENCE RAMPANTE SUR UNE PAROI CYLINDRIQUE

Sommaire

5.1	Phénoménologie	68
5.2	Dispositif expérimental TSE-SE	69
5.2.1	Dispositif expérimental	69
5.2.2	Métrologie	71
5.2.3	Difficultés expérimentales	72
5.3	Résultats expérimentaux	73
5.3.1	Premières observations qualitatives	73
5.3.2	Cinétique de croissance : visualisations directes et pesées	75
5.3.3	Microstructure poreuse de l'efflorescence : étude par micro-tomographie X	79
5.4	Conclusions et perspectives	82

Nous avons observé précédemment que l'évolution de la croissance cristalline à la surface des milieux poreux dépendait de plusieurs facteurs, dont le type de substrat. Nous remarquons aussi que, quelque soit le type de substrat et aux premiers instants d'une expérience d'évaporation, les cristaux de sel grandissent à partir de sites discrets de nucléation, voire d'un site unique (cf. Figure 5.1). C'est ainsi que nous nous sommes orientés vers une étude à l'échelle du pore, tout en nous basant sur des expériences de croissance cristalline à partir d'un site unique.

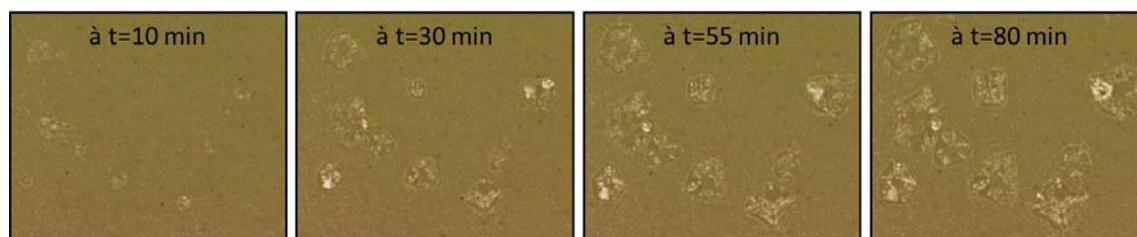


Figure 5.1. – Sur un milieu poreux modèle, lors des premiers instants et quelle que soit la taille des pores, nous observons des cristaux quasi-bidimensionnels qui grandissent à partir de sites de nucléation. Images présentées par Mouhoubi [2014]

5.1 PHÉNOMÉNOLOGIE

Washburn [1926] a remarqué que lorsqu’il laissait évaporer des béchers ou des cristallisoirs en verre remplis de solutions salines, il se formait sur les parois un dépôt cristallin de l’espèce dissoute. Un point important de ses observations est que ce dépôt se forme sur une large partie des parois du récipient, et peut atteindre des régions de la paroi localisées plusieurs centimètres *au dessus* du niveau initial de la solution, voir Figure 5.2.



Figure 5.2. – Deux exemples de dépôt cristallin sur les parois des récipients (images tirées de van Enkevort and Los [2013]).

L’auteur explique que lorsque la solution mouille une paroi, des cristaux apparaissent tout d’abord au niveau de la ligne triple. Ces cristaux s’agrègent et forment une croûte cristalline plus ou moins compacte. Cette croûte est poreuse et imbibée de solution. Les cristaux déjà formés donnent un “point d’accroche” pour la formation des suivants et c’est ainsi que le dépôt cristallin progresse le long des parois, phénomène appelé “creeping” (de l’anglais *to creep* : ramper).

Washburn remarque également que l’efflorescence qui se forme par creeping n’est pas en contact avec la paroi du récipient : il subsiste un mince espace confiné d’un côté par le cristal et de l’autre par la paroi (cf. Figure 5.3). Selon lui, la solution saline est présente par capillarité dans cet espace tout au long de la formation de l’efflorescence et l’alimentation en sel nécessaire pour faire croître l’efflorescence passe par ce canal. Il émet également l’hypothèse que l’efflorescence saline croît de manière homogène dans les directions verticales et latérales. Enfin, il note également qu’il est possible que de la solution imbibe également l’efflorescence qui est elle-même poreuse. La manière dont la solution est transportée depuis le bain liquide jusqu’à l’extrémité de l’efflorescence rampante est un point clef de la description du phénomène et encore soumis à controverse. Par exemple, Hazlehurst et al. [1935] pensent, contrairement à Washburn, que le transport via la structure interne de l’efflorescence doit dominer, l’espace entre la paroi en verre et le cristal étant très faible.

Plus récemment, van Enkevort and Los [2013] et Hird and Bolton [2014] ont publié des travaux dans lesquels ils essaient de comprendre ce phénomène sur différents types de surfaces inclinées ou horizontales, en utilisant différents types de sels. Une

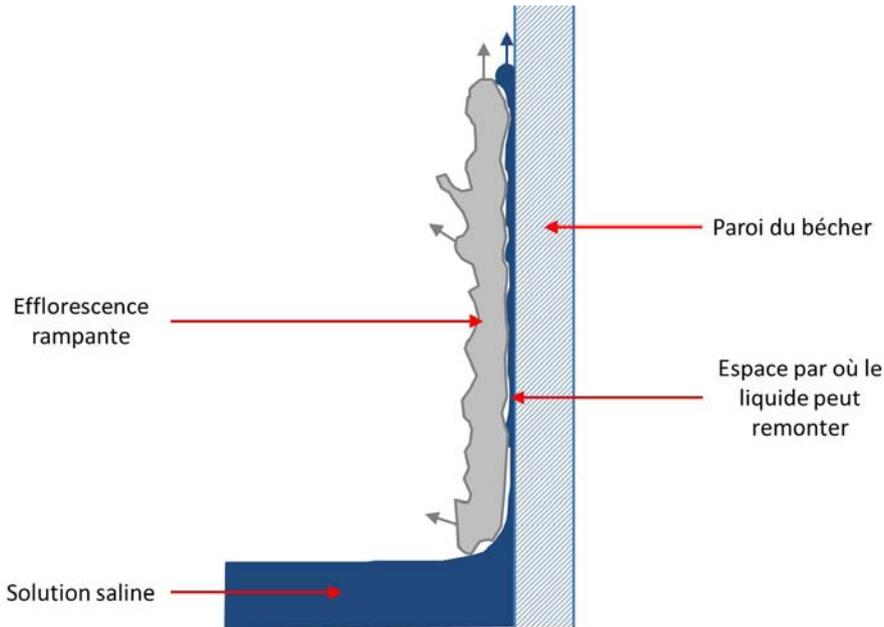


Figure 5.3. – D’après Washburn [1926], il subsiste un espace capillaire entre l’efflorescence qui se forme par creeping et la paroi du bécher.

distinction est notamment faite selon la manière dont est alimentée la zone de l’efflorescence en croissance : par l’espace compris entre le cristal et la paroi (“bottom supplied creeping”) ou bien par imbibition de l’efflorescence elle-même (“top supplied creeping”). Cela dit, ces articles ne proposent pas de caractérisation quantitative du phénomène et pas de prédiction concernant la cinétique de croissance.

Pour mieux comprendre ce phénomène de creeping, nous avons travaillé sur un dispositif expérimental particulier. Nous le présentons dans un premier temps dans la suite de ce chapitre, avant de donner les résultats expérimentaux obtenus.

5.2 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL TSE-SE (TWO-SCALES EXPERIMENT FOR SUSPENDED EFFLORESCENCE)

L’idée de l’expérience est de faire “croître” une efflorescence par creeping le long d’un tube capillaire en verre, plongé verticalement dans un récipient contenant une solution de $NaCl$ (cf. Figure 5.4). Par rapport aux expériences décrites dans la littérature, réalisées le plus souvent sur un plaque plane, la géométrie cylindrique permet un meilleur contrôle de la “directionnalité” de la croissance, qui est 1D, le long de l’axe du tube.

5.2.1 Dispositif expérimental

Le cœur du dispositif est un tube capillaire en borosilicate de 1 mm de diamètre extérieur, fabriqué par HILGENBERG. Il est suspendu et son extrémité inférieure baigne dans un récipient contenant une solution de chlorure de sodium à 25% de fraction massique. Le capillaire creux est fermé à ses deux extrémités à l’aide d’un

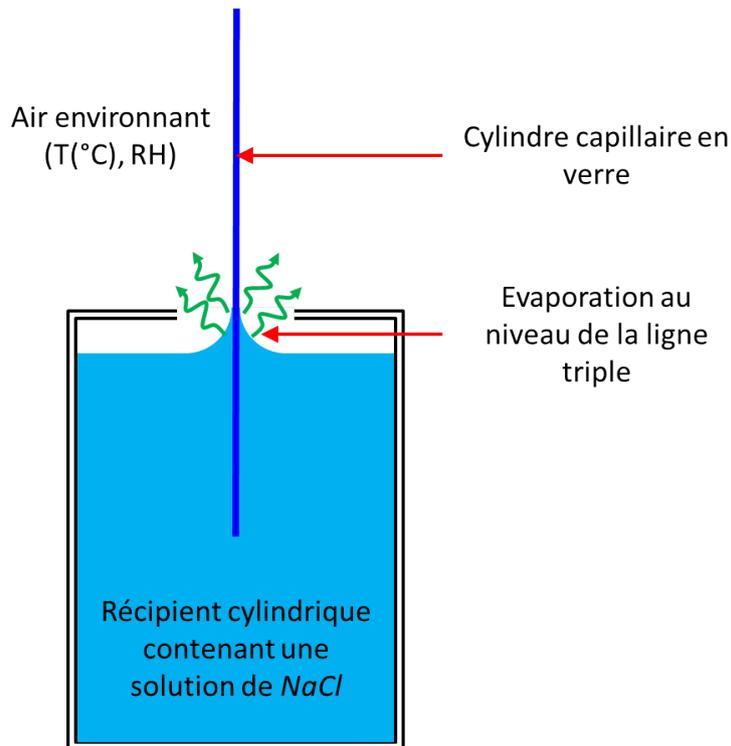


Figure 5.4. – Configuration expérimentale pour l’étude de la croissance d’une efflorescence rampante sur un capillaire en verre. L’évaporation de la solution va se produire préférentiellement au niveau de la ligne triple. C’est à cet endroit que les premiers cristaux de $NaCl$ apparaissent et d’où le creeping “démarré”.

joint en silicone. La cristallisation ne peut donc avoir lieu que sur sa surface externe. Le capillaire en verre et le récipient sont dans une ambiance contrôlée en température et en hygrométrie. Pour cela, nous avons utilisé une enceinte en plexiglass fermée, déjà décrite dans le Chapitre 2, voir Figure 5.5.

Pour le nettoyage et la préparation du capillaire, nous avons suivi le protocole décrit dans le Chapitre 2, comprenant un lavage à l’eau savonneuse et l’activation de la surface en verre avec un four à plasma. Le récipient contenant la solution de $NaCl$ est une cuve en verre à section carrée avec une ouverture en forme de disque. Nous avons utilisé une cuve en verre qui est généralement utilisée pour des analyses spectrométriques, fabriquée par HELMA (cf. Figure 5.6a), sur laquelle nous avons placé un couvercle avec une ouverture cylindrique d’un diamètre de 40 mm (cf. Figure 5.6b). Cette ouverture permet de garder une symétrie axiale autour du capillaire et d’éviter que les efflorescences apparaissent sur les parois de la cuve. De plus, la surface interne de la cuve est traitée avec le produit RAIN-X afin de la rendre hydrophobe. Notons que ce choix de cuve à section carrée permet aussi une bonne visualisation du capillaire immergé.

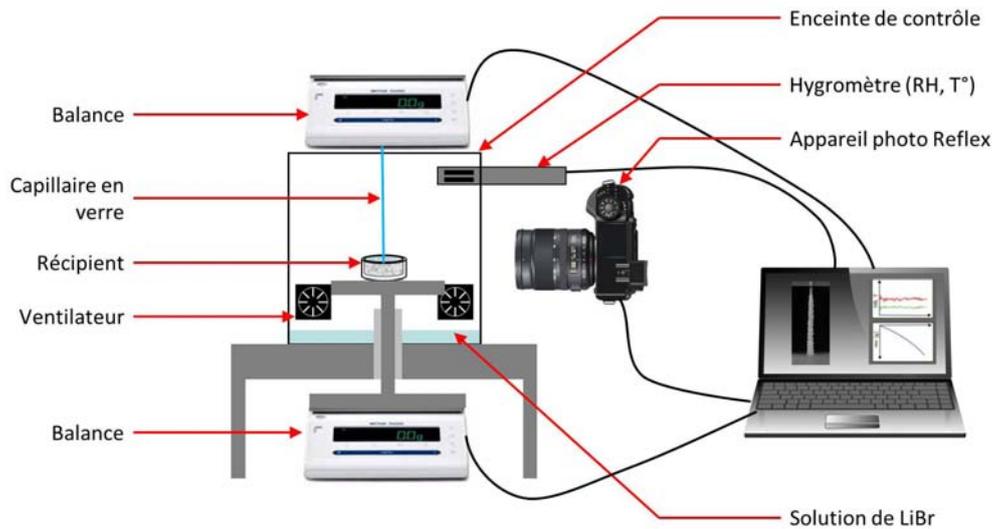


Figure 5.5. – Schéma du dispositif expérimental TSE-SE. Le capillaire suspendu et le récipient se trouvent dans une enceinte fermée où une solution hygroscopique de *LiBr* maintient l'hygrométrie constante au cours de l'expérience. Deux ventilateurs brassent l'air avant l'expérience afin d'homogénéiser l'hygrométrie à l'intérieur. L'acquisition des données de pesée, des données hygrométriques et des images se fait à l'aide d'un ordinateur portable à des intervalles de temps établis à l'avance.

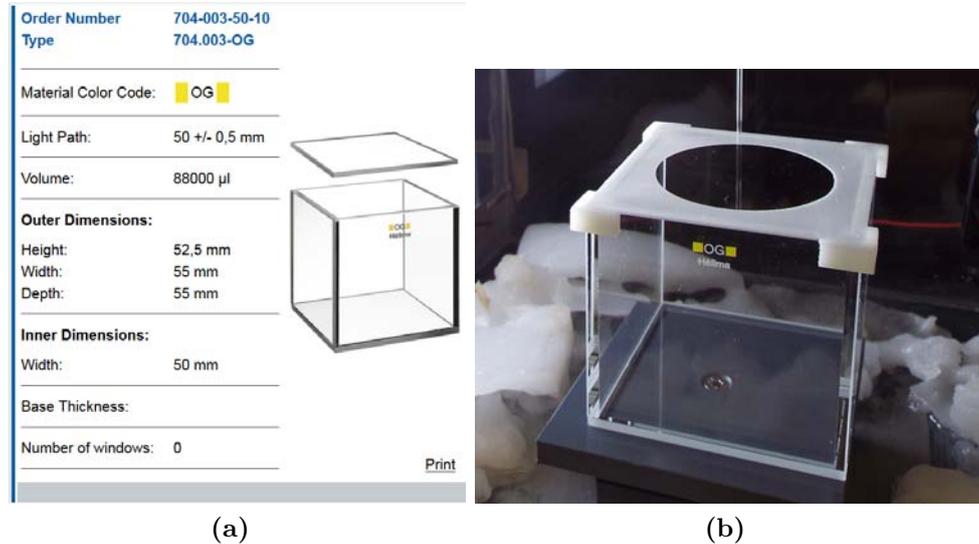


Figure 5.6. – (a) Cuve pour analyse spectro-optique utilisée dans l'expérience (Source : <http://www.hellma-analytics.com>).
(b) : Cuve en verre avec le couvercle à ouverture en forme de disque.

5.2.2 Métrologie

Le dispositif décrit précédemment est positionné sur une première balance, dont le plateau de pesée est désolidarisé de l'enceinte. Celle-ci permet de suivre l'évaporation

de la solution saline présente dans la cuve en verre. Le tube capillaire est suspendu à une seconde balance, qui permet de mesurer l'évolution temporelle de la masse de l'efflorescence saline imbibée qui croît le long du tube, cf. Figure 5.5. D'où le nom de l'expérience, TSE-SE, pour Two-Scales Experiment for Suspended Efflorescence. Les deux balances enregistrent la valeur de la masse toutes les 5 minutes sur l'ordinateur.

L'enceinte se trouve dans une salle où la température est régulée à $21^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Nous avons installé une sonde hygrométrique à l'intérieur de l'enceinte qui relève le taux d'humidité et la température au cours de l'expérience toutes les 5 minutes. Ces données sont sauvegardées dans un fichier sur l'ordinateur.

La prise d'images avec l'appareil photo numérique est automatisée grâce à l'ordinateur et est fixée à 10 minutes d'intervalle. Le tube capillaire est positionné entre l'appareil photo et un éclairage LEDs plan placé à l'extérieur de l'enceinte. Cet arrangement optique, dit en ombroscopie, permet d'obtenir un bon contraste entre l'efflorescence qui se forme le long du tube et le fond lumineux, ce qui facilite le traitement d'images.

5.2.3 Difficultés expérimentales

Le temps caractéristique de l'apparition des premiers cristaux est d'environ 3 – 4 jours après le démarrage de l'expérience. Le niveau de solution dans la cuve descend au cours de l'expérience, ce qui engendre un recul de la ligne triple le long du capillaire. Lors des premières campagnes de mesures, nous avons constaté que le recul de la ligne triple génère, dans certains cas, une “déconnexion” entre l'efflorescence en formation et la solution saline. S'en suit alors un séchage de l'efflorescence, qui n'est plus alimentée en solution saline par capillarité. Il arrive alors qu'une nouvelle efflorescence apparaisse en bas du tube, qui peut ensuite rétablir la connexion hydraulique avec l'efflorescence déjà présente. Sur une même campagne de mesures, nous pouvons ainsi observer plusieurs cycles de déconnexions/connexions hydrauliques de l'efflorescence. C'est un phénomène intéressant mais ce n'est pas l'objectif recherché pour l'expérience. Pour rentrer dans le cadre de l'expérience, nous avons modifié le dispositif expérimental.

Nous avons donc décidé de maintenir constant le niveau dans la cuve, afin de garder la position de la ligne triple sur le capillaire quasiment constante. Pour ce faire, nous injectons dans la cuve en continu un fluide non miscible et plus dense que la solution de chlorure de sodium, de manière à compenser le plus possible la perte en eau. Un autre avantage de cette méthode est qu'elle permet de travailler à concentration de sel constante dans l'expérience. Le fluide utilisé est le fluide frigorigène NovecTM HFE 7100 commercialisé par 3MTM (voir Figure 5.7). Nous comparons les propriétés physiques de la solution de NaCl et du HFE 7100 dans le Tableau 5.1. L'injection de ce fluide se fait à l'aide d'un pousse seringue Harvard PHD2000 sous l'interface eau salée/air car à température ambiante, le HFE 7100 est très volatil. Si l'injection se faisait à l'air libre, le HFE s'évaporerait avant d'avoir atteint la surface de la solution. Nous avons effectué des expériences préliminaires

sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour fixer le débit volumique de HFE 7100 à $D_{v,HFE} = 1.6 \mu\text{L}/\text{min}$.

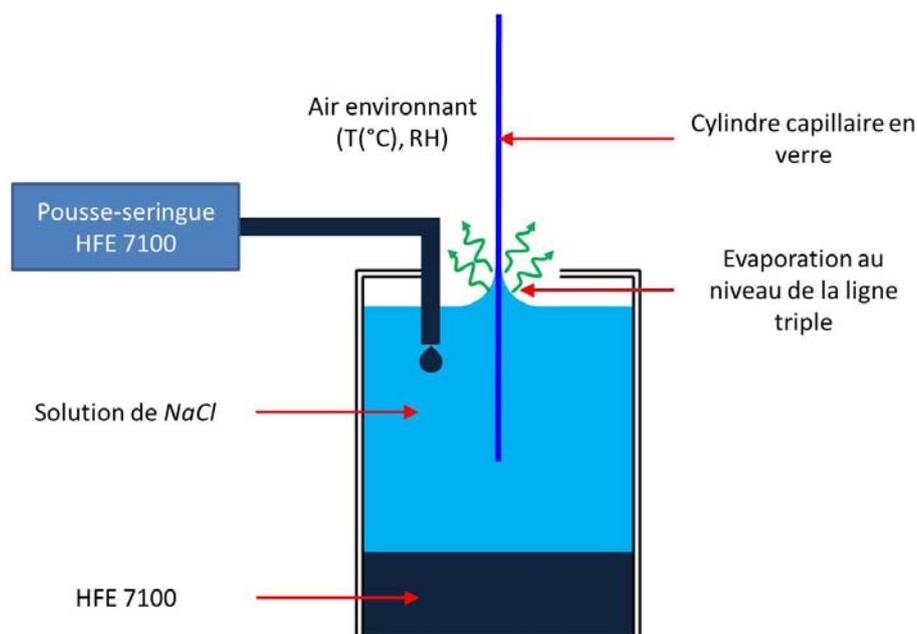


Figure 5.7. – Schéma montrant la compensation de volume d'eau évaporée par le fluide HFE 7100 à l'aide d'un pousse seringue.

Propriété	Solution de NaCl à $\chi_s = 25\%$	Novec TM HFE 7100
Nom	Solution de chlorure de sodium	Méthoxynonafluoro-butane
Masse volumique	$1.1888 \text{ kg}/\text{dm}^3$	$1.52 \text{ kg}/\text{dm}^3$
Température d'ébullition	104°C à 1.013 bar	61°C à 1.013 bar
Solubilité	$358.5 \text{ g}/\text{L}$ à 20°C	$8.47 \text{ mg}/\text{L}$ à 20°C
Viscosité dynamique	$1.07 \text{ mPa}/\text{s}$ à 20°C	$0.61 \text{ mPa}/\text{s}$ à 25°C
Tension de surface	$71.97 \text{ mN}/\text{m}$ à 25°C	$13.6 \text{ mN}/\text{m}$ à 25°C

Table 5.1. – Propriétés physiques de la solution aqueuse de chlorure de sodium à $\chi_s = 25\%$ et du fluide frigorigène HFE 7100.

La Figure 5.8 présente une vue d'ensemble du dispositif expérimental final.

5.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

5.3.1 Premières observations qualitatives

La Figure 5.9 montre des visualisations de la croissance de l'efflorescence le long du tube obtenue lors d'une expérience préliminaire (l'éclairage est positionné du même côté que l'appareil photo). Sur les images d) et e), nous pouvons noter la présence d'une zone où le cristal est de faible épaisseur (on parlera de "gangue



Figure 5.8. – Vue d'ensemble du dispositif TSE-SE.

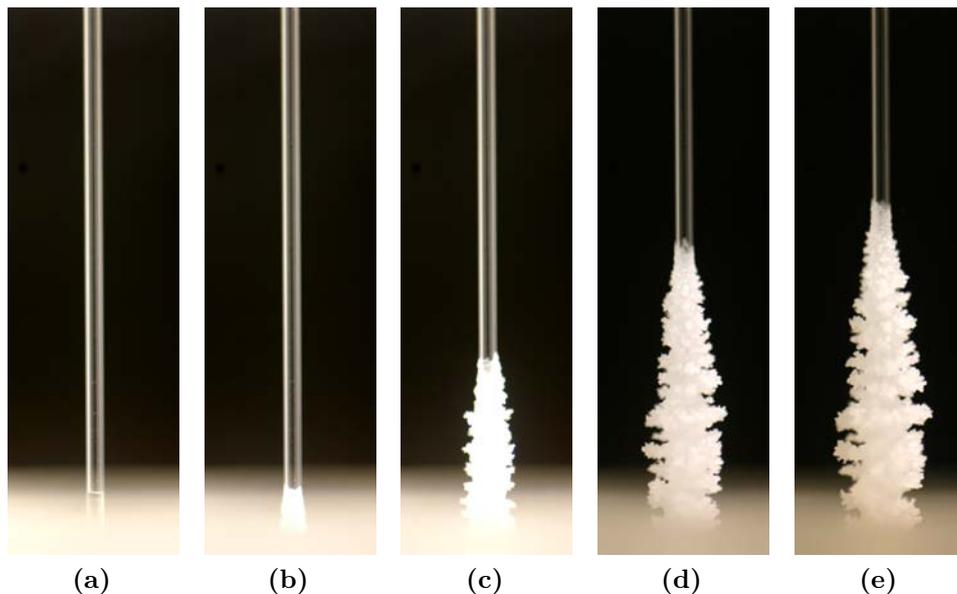


Figure 5.9. – Creeping contrôlé d'une solution de $NaCl$ le long d'un tube capillaire en verre. (a) Image prise en début d'expérience, le creeping n'a pas démarré. (b) Le début de la cristallisation à la base du tube est visible au bout de 1250 minutes, soit 21 heures environ. (c) Image prise 450 minutes après l'image (b). (d) Image prise 400 minutes après l'image (c). (e) Image prise 200 minutes après l'image (d).

saline”), de 2-3 fois le diamètre du tube d'extension verticale qui précède une zone où l'on a une croissance latérale très marquée, avec des structures “en choux-fleurs”, semblables à celles rencontrées précédemment. Il faut aussi noter qu'obtenir ce type de résultats n'est pas chose aisée. En effet, obtenir une croissance dirigée telle que

celle montrée sur la Figure 5.9 reste assez aléatoire (nous reviendrons sur ce point en fin de chapitre). Nous nous concentrerons donc sur les résultats obtenus lors des deux campagnes de mesures les plus pertinentes.

5.3.2 Cinétique de croissance : visualisations directes et pesées

Visualisations directes

Le bon contraste entre le fond éclairé et l'efflorescence obtenue par la configuration optique en ombroscopie va permettre un traitement des images facile. Nous pouvons ainsi mesurer la vitesse d'ascension de l'efflorescence le long du tube ainsi que la vitesse de croissance latérale.

La Figure 5.10 montre l'évolution temporelle de l'extension verticale de l'efflorescence le long du tube, repérée par traitement d'images pour les deux campagnes de mesures. Cette mesure s'effectue dans notre zone d'intérêt, définie par les 5.5 cm du tube compris entre le couvercle positionné sur la cuve et le point d'accroche du tube à la balance. Si la progression verticale de l'efflorescence le long du tube est régulière pour l'expérience 1, un net ralentissement, qui reste inexplicable au vu des images, est observé pour la seconde expérience. Avant ce ralentissement, la vitesse de progression observée dans la seconde expérience est similaire à celle mesurée sur la première et de l'ordre de $85 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

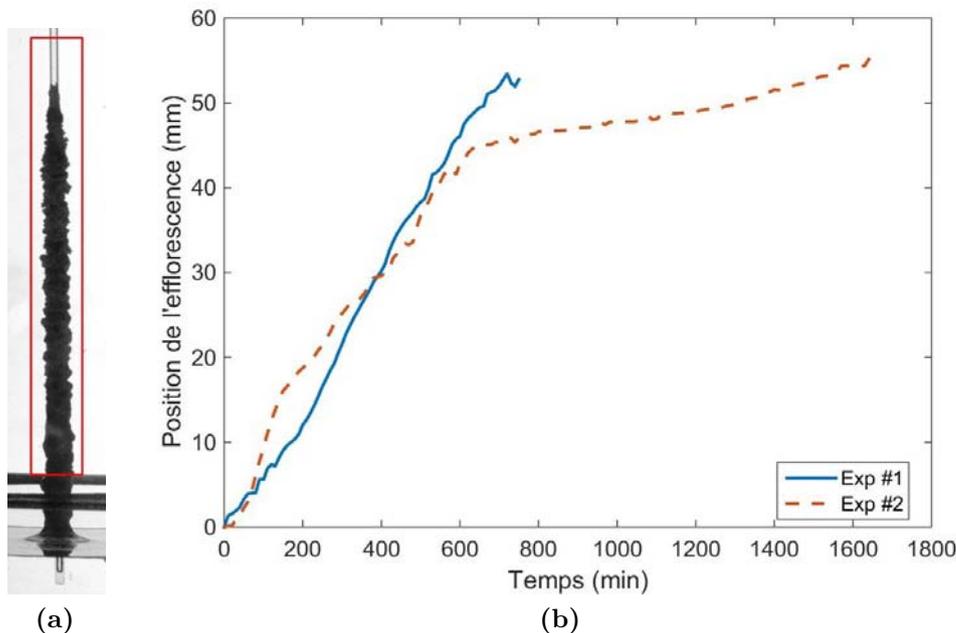
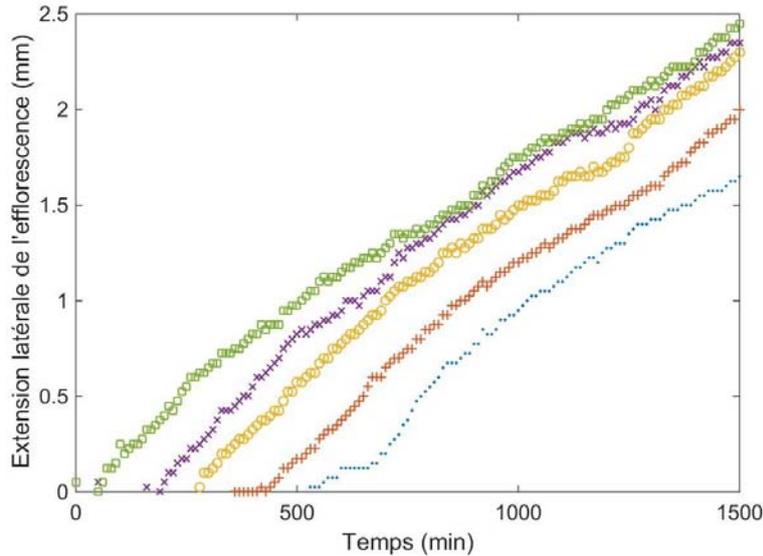


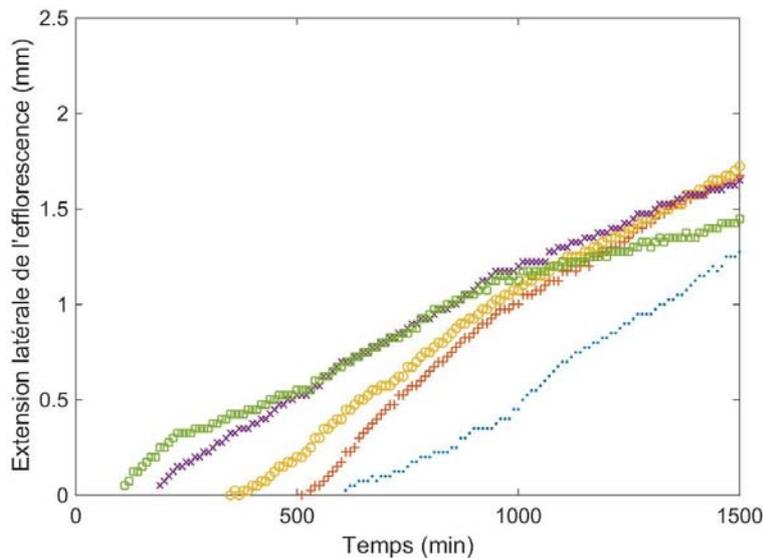
Figure 5.10. – (a) Zone d'intérêt en rouge et (b) progression verticale du cristal rampant le long du tube, en fonction du temps. Comme origine des temps, on considère le moment où le cristal entre dans la région d'intérêt suivie par traitement d'image.

La Figure 5.11 montre l'évolution temporelle de l'extension latérale de l'efflorescence, mesurée en différentes positions le long du tube. Là encore, nous trouvons

une cinétique de croissance globalement identique pour les deux expériences avec une vitesse de croissance de l'ordre de $100 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, homogène le long du tube (exception faite de la première position suivie lors de l'expérience 2 où cette vitesse caractéristique semble légèrement plus faible).



(a)



(b)

Figure 5.11. – Extension latérale de l'efflorescence en fonction du temps et à différentes hauteurs le long du tube. L'origine des temps est la même que pour la Figure 5.10. **(a)** Expérience 1 : la mesure est effectuée en 5 régions d'intérêts le long du tube, séparées de 7.5 mm, la première étant à 1 cm environ du couvercle de la cuve. **(b)** Expérience 2 : mesure en 4 régions d'intérêts séparées de 12.5 mm, la première étant à 1 cm environ du couvercle de la cuve.

Les évolutions temporelles de l'aire de la surface externe et du volume total de l'efflorescence peuvent être également obtenues à partir de mesures directes sur l'image, voir Figure 5.12, en faisant l'hypothèse que l'efflorescence est quasiment axisymétrique, ce qui, visuellement, semble être le cas. Nous observons que l'aire augmente linéairement avec le temps, avec une pente comparable pour les deux expériences alors que l'évolution du volume est quadratique en temps.

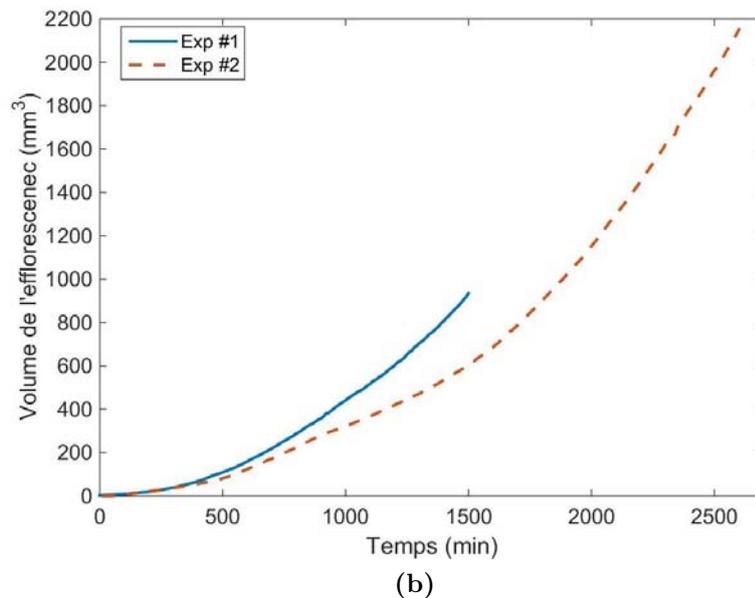
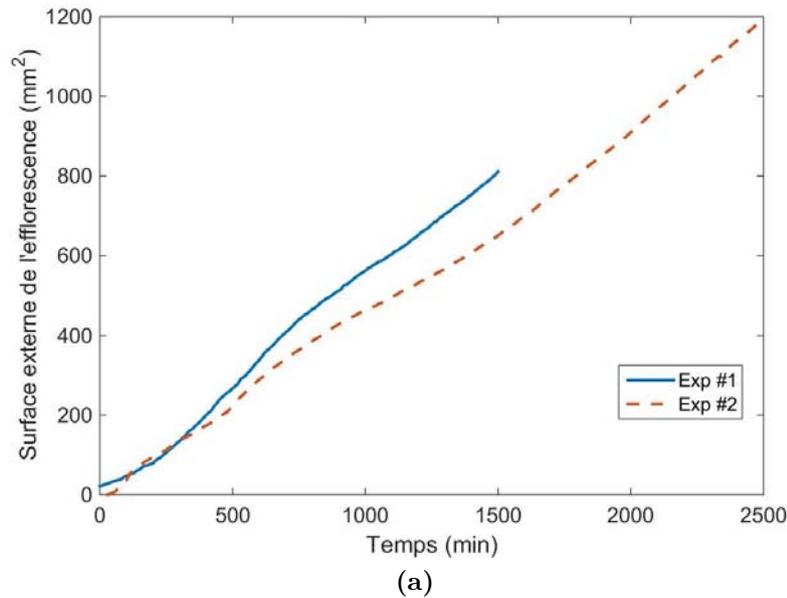


Figure 5.12. – Aire et volume des efflorescences formées le long du tube lors des deux expériences, en fonction du temps.

Courbes de pesée

La Figure 5.13 montre les courbes de pesée obtenues pour une expérience typique. Tout d'abord, la courbe bleue dans la Figure 5.13, la pesée de la cuve réservoir, après corrections pour prendre en compte l'ajout du HFE, si bien que seule la perte en eau par évaporation est obtenue. La courbe rouge dans la Figure 5.13, on montre les résultats obtenus au niveau de la balance qui pèse le capillaire (puis le capillaire et l'efflorescence en formation).

Pendant les trois premiers jours (jusqu'à 4300 minutes environ), nous observons uniquement l'évaporation depuis la surface libre de la cuve, d'où la décroissance quasi-linéaire de la masse pesée au niveau du réservoir. Le début du creeping se manifeste par la subite augmentation de la masse suspendue. Dès que le creeping débute, nous observons un taux d'évaporation plus grand au niveau de la perte de masse au niveau du réservoir, conséquence de la surface évaporative plus grande. En effet, l'évaporation qui avait seulement lieu à la surface libre du réservoir va désormais également avoir lieu à la surface de l'efflorescence qui s'est formée.

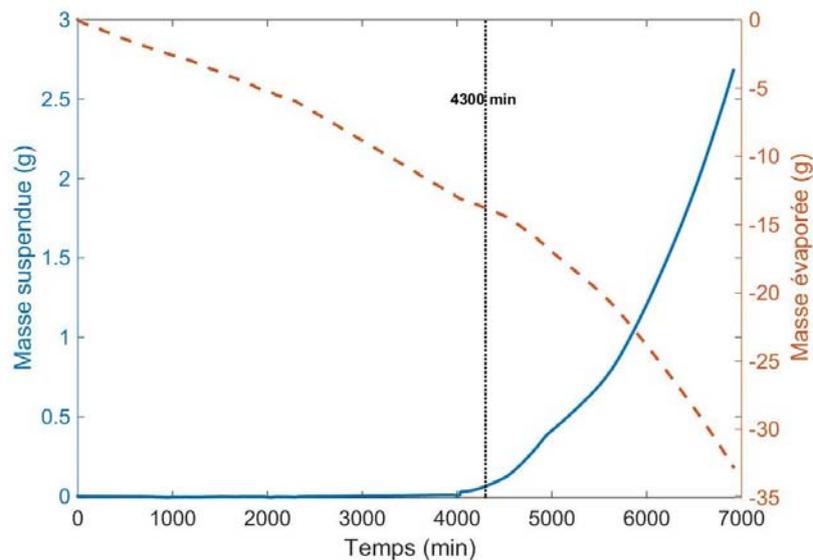


Figure 5.13. – Courbes de pesées. En orange, masse pesée au niveau de la balance positionnée sous la cuve, en fonction du temps. En bleu, masse “suspendue” en fonction du temps. Un tarage de la balance est effectué en début d’expérience si bien que ces deux courbes partent d’une valeur nulle.

Il est difficile de croiser les data obtenus par pesée et ceux obtenus par traitement d’images. En effet, outre la formation de l’efflorescence le long du tube, on observe également une cristallisation importante en pied de tube capillaire, avec une partie du cristal qui est présente dans la solution. Cette partie de l’efflorescence contribue aussi à la masse totale suspendue et son volume est difficile à estimer, sans compter une éventuelle poussée d’Archimède qui doit s’exercer sur la partie immergée.

Conclusions partielles

L'étude de la cinétique de croissance apporte un résultat fort. L'aire de la surface externe de l'efflorescence augmente linéairement avec le temps. Si par ailleurs on fait l'hypothèse que le flux d'évaporation, et donc la masse de sel déposée, est proportionnel à cette aire, on s'attend donc à ce que la masse de sel qui cristallise soit proportionnelle au produit de l'aire évaporative et du flux soit en t^2 , ce qui est observé.

Sur la structure de l'efflorescence, l'existence d'une couche cristalline plus fine en tête d'efflorescence (gangue saline) nous semble être un résultat important. Il est significatif que l'on retrouve sur une même structure cristalline une région où l'on semble être en régime "crusty" et une autre où l'on est en régime "patchy". Concernant le mécanisme de croissance, nos observations nous convainquent que l'efflorescence est clairement imbibée de solution saline. Mais nous ne pouvons guère en dire plus en l'état. Afin d'en savoir un peu plus, nous avons réalisé une étude par micro-tomographie à rayons X de la structure des efflorescences, dont les points saillants sont présentés ci-dessous.

5.3.3 Microstructure poreuse de l'efflorescence : étude par micro-tomographie X

Nous avons pu effectuer une tomographie d'une efflorescence en utilisant le tomographe FERMaT (voir Chapitre 2). Il s'agit d'une opération relativement délicate car elle nécessite de manipuler le capillaire couvert de l'efflorescence sans l'abimer et de le transporter jusqu'au tomographe (localisé sur le campus de l'Université Paul Sabatier). Par ailleurs, cela pose aussi un problème conceptuel : lorsque l'ensemble tube/efflorescence est retiré du bain de solution, l'efflorescence est imbibée de solution saline, l'eau va s'évaporer et le sel cristalliser, dans des conditions différentes de celles définies lors de la formation de l'efflorescence.

Nous avons tomographié l'efflorescence en 2 endroits : au niveau de la partie supérieure, de plus faible épaisseur, et plus bas le long du tube, à un endroit où la croissance latérale est bien avérée. Ces deux régions sont celles encadrées par un rectangle rouge sur la Figure 5.14.

La Figure 5.15a montre une coupe transverse typique, obtenue dans la région haute. La taille de voxel est de $3.75\ \mu\text{m}$. Nous distinguons clairement la structure interne de l'efflorescence, composée d'un agrégat poreux de cristaux de NaCl cubiques. Le résultat le plus frappant est la présence d'un espace entre l'efflorescence et le tube, similaire à l'espace signalé par Washburn, et que l'on retrouve sur toutes les coupes transverses obtenues (au nombre de 1000 soit sur une hauteur de $3.75\ \text{mm}$). En inspectant les différentes coupes obtenues, nous pouvons voir que l'efflorescence est en contact avec le tube en quelques points seulement, l'un d'entre eux étant visible sur la coupe montrée en Figure 5.15a (entouré en jaune). La Figure 5.15b montre l'image obtenue en moyennant toutes les coupes : nous retrouvons bien une quasi-axisymétrie, au niveau de l'espace entre le tube et l'efflorescence et au niveau de l'efflorescence elle-même.

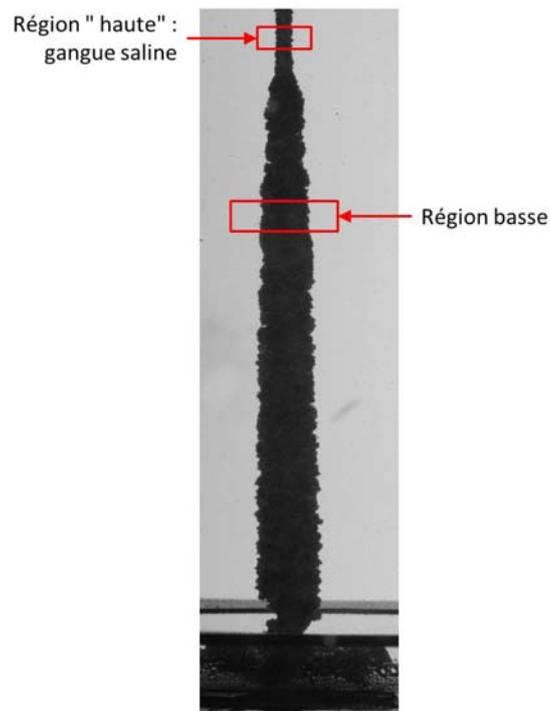


Figure 5.14. – Efflorescence obtenue en fin d’expérience de creeping et localisation des deux régions tomographiées.

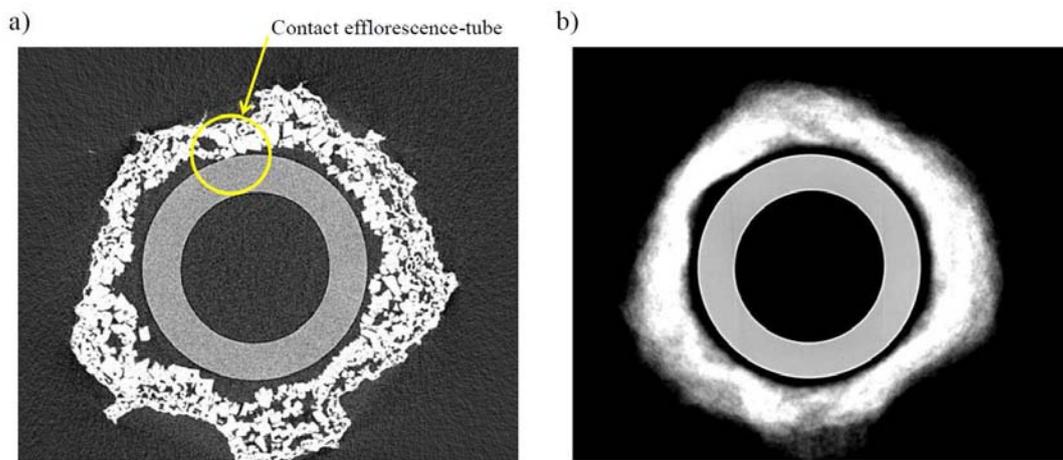


Figure 5.15. – a) Une coupe transverse obtenue par tomographie dans la région haute de l’efflorescence (au niveau de la gangue saline). b) Moyenne des 1000 coupes transverses obtenues.

La Figure 5.16a montre une coupe transverse typique, obtenue dans la région basse. La taille de voxel est de $5\ \mu\text{m}$ (l’objet à tomographier étant plus “épais” à ce niveau, il a fallu l’éloigner de la source pour que celui-ci puisse tourner sans heurt, d’où la diminution de la résolution spatiale par rapport au cas précédent). Nous distinguons deux zones de structures bien différentes : près du tube, nous retrouvons nettement la structure de la gangue saline, déjà observée sur la partie haute de l’efflorescence. Cette observation semble montrer qu’il n’y a pas eu re-dissolution

interne des cristaux de sel, lors de la phase de croissance latérale de l'efflorescence, qui s'est donc effectuée à partir de la gangue saline pré-existante. Plus loin du centre du tube, nous retrouvons une zone où la croissance cristalline a donné des structures en "choux-fleurs", bien plus hétérogènes en terme de taille de pores que la gangue saline. Nous observons des espaces volumineux entre les choux-fleurs et des petits pores au niveau de ceux-ci. L'image moyenne montrée en Figure 5.16b confirme ces observations, nous distinguons par ailleurs une région plus poreuse "au pied" des choux-fleurs, sur la périphérie de la gangue saline (la zone la plus claire autour du tube de verre).

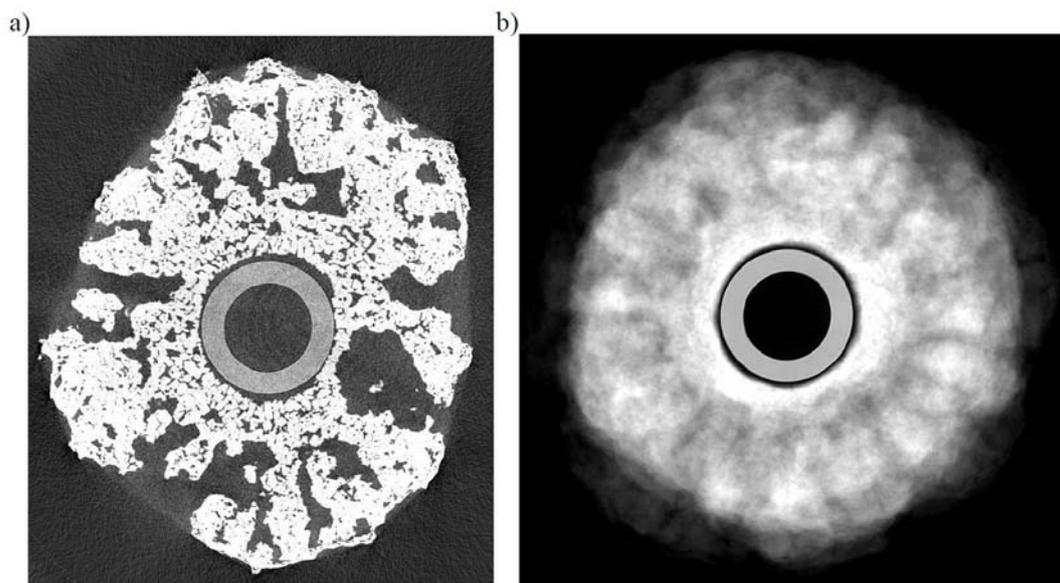


Figure 5.16. – a) Une coupe transverse obtenue par tomographie dans la région basse de l'efflorescence (où des structures de type "choux-fleurs" ont commencé à croître latéralement). b) Moyenne des 1000 coupes transverses obtenues.

Pour quantifier ces observations, nous traçons des profils radiaux des niveaux de gris. Pour ce faire, dans un premier temps nous moyennons toutes les coupes obtenues (c'est à dire en travaillant sur les images montrées en Figure 5.15b et 5.16b), puis, dans un second temps, nous moyennons l'intensité du niveau de gris pour chaque valeur du rayon r sur une couronne d'épaisseur $dr = 5 \mu\text{m}$, centrée sur le tube. La Figure 5.17 montre les deux profils obtenus : en bleu pour le profil établi à partir des résultats obtenus dans la région haute et en rouge pour ceux obtenus dans la région basse. La distance radiale est comptée à partir de la paroi externe du tube : c'est à dire qu'en $r = 0$, nous sommes à la surface externe du capillaire. L'intensité en niveau de gris est normalisée de manière à être comprise entre 0 (à grande distance radiale, au-delà des derniers cristaux) et 1 (à l'endroit où l'atténuation est maximale). Cette normalisation permet de comparer les résultats obtenus lors des deux scans. L'interstice tube-efflorescence apparaît sur les deux profils comme la région d'intensité quasi-nulle à faible distance radiale. La largeur de l'interstice peut ainsi être estimée à $50 \mu\text{m}$ (la largeur à mi-hauteur du creux d'intensité). Il s'agit d'un ordre de grandeur typique. Comme nous le voyons sur la

coupe de la Figure 5.15a, l'épaisseur de l'espace est assez in-homogène, avec bien sûr par endroits des “points d'accroche” du cristal sur le verre. Sur le profil radial de la région basse, nous constatons bel et bien, comme démontré ci-dessus, que le niveau de gris moyen est légèrement plus faible au niveau de la région plus poreuse située “au pied” des choux-fleurs, sur la périphérie de la gangue saline.

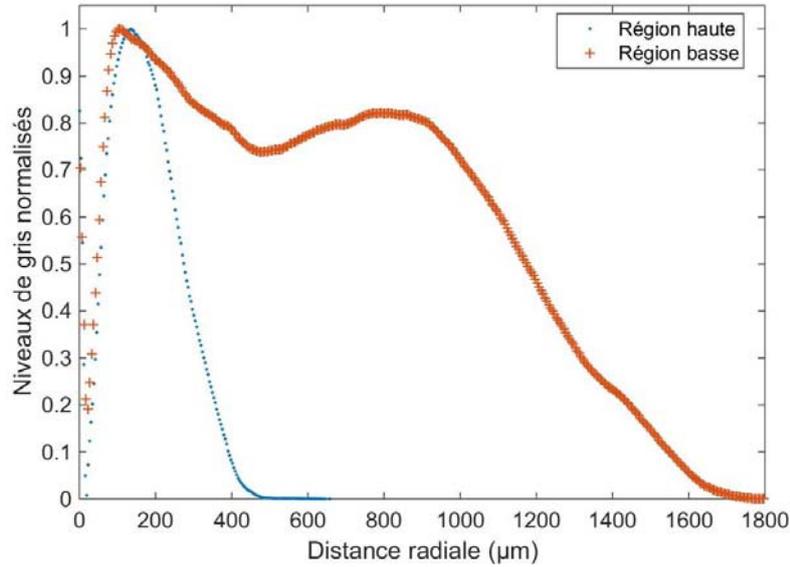


Figure 5.17. – Profils radiaux d’intensité obtenus sur les images montrées en Figure 5.15b (en bleu) et 5.16b (en rouge).

5.4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Pour conclure cette partie, on peut tout d’abord évoquer plusieurs pistes pour améliorer le dispositif expérimental. En effet, l’expérience est difficile et capricieuse : le plus souvent, on attend indéfiniment le démarrage du creeping le long du tube, alors que les cristaux s’accumulent en solution. Nous avons essayé plusieurs “astuces” pour aider le creeping à démarrer. Une première idée a été de rayer au papier de verre la partie basse du tube, sur un centimètre de hauteur environ, afin de favoriser la présence de films liquides au niveau des rugosités créées par le papier de verre. Ces films s’évaporant, on espère que les cristaux de sel apparaissant pourront servir de lieu d’accroche pour le creeping. Initialement, nous avons réalisé des expériences avec des tubes rayés sur toute leur longueur (ce qui est bien plus simple à réaliser concrètement !). Cela n’améliore pas significativement les chances de démarrage du creeping. Par contre, sur un essai réussi, on a clairement vu que le front salin se propageant le long du tube était bien moins “compact”, avec plutôt des doigts salins distincts se propageant plutôt qu’une gangue compacte. Nous avons également essayé de rendre hydrophobe la surface du tube. Dans ce cas, pas de creeping mais plutôt apparition puis accumulation de cristaux en solution, voir Figure 5.18.

Dans le cas où une efflorescence rampante est bel et bien obtenue, nous sommes confrontés, comme expliqué ci-dessus, à la récupération de celle-ci pour passage au

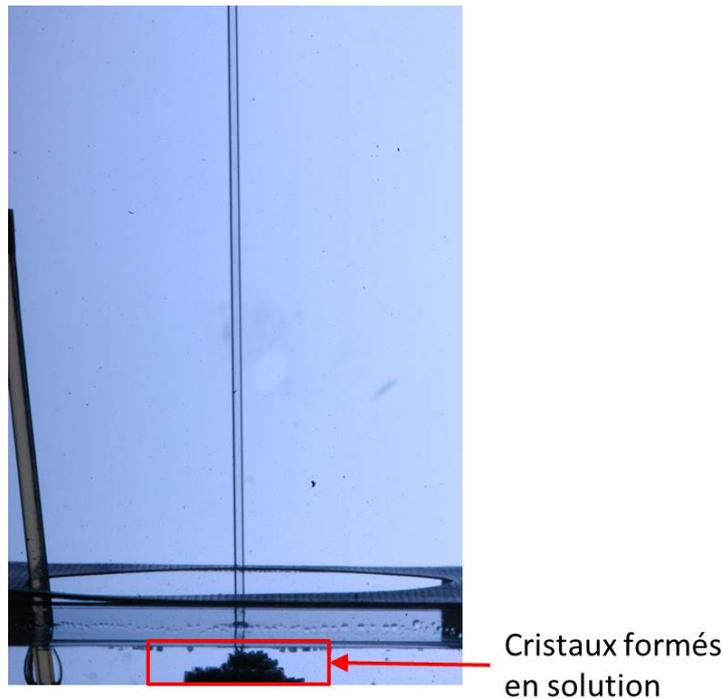


Figure 5.18. – Expérience de creeping où le tube est hydrophobe à $t = 14000$ min. Dans cette expérience nous avons une croissance cristalline en solution sur la partie du tube immergé.

tomographe. Une idée testée consiste à plonger immédiatement l'efflorescence dans un b cher contenant du dodécane. Ce fluide imbibe alors l'efflorescence et en chasse donc la solution saline. Ainsi, la structure interne de l'efflorescence, une fois retirée du dodécane et après séchage de celui-ci, n'est plus affectée par le séchage de la solution saline mouillant l'efflorescence et la cristallisation du sel résiduel. On pourrait aussi imaginer recueillir l'eau saline chass e par le dodécane (ces deux fluides ne sont pas miscibles) et avoir ainsi une mesure du contenu en eau de l'efflorescence (eau distribuée dans la porosité interne de l'efflorescence, dans l'espace tube-efflorescence et piégée dans les anfractuosités externes).

Pour conclure sur les résultats obtenus, on voit sur cet exemple comment la tomographie peut donner des informations quantitatives simples mais importantes pour mieux appréhender le processus de croissance de structures cristallines et compléter des mesures "macroscopiques" par pesée ou traitement d'image, à l'échelle de l'efflorescence. Beaucoup de choses restent à améliorer et à faire sur cette étude du creeping. Cependant, notre dispositif expérimental semble être une bonne piste pour obtenir des résultats quantitatifs sur ce phénomène, ce qui manque cruellement dans l'état de l'art actuel.

De plus, l'étude de la cinétique de croissance apporte un résultat fort. L'aire de la surface externe de l'efflorescence augmente linéairement avec le temps. Si par ailleurs on fait l'hypothèse que le flux d'évaporation, et donc la masse de sel déposée, est proportionnel à cette aire, on s'attend donc à ce que la masse de sel qui cristallise soit proportionnelle au produit de l'aire évaporative et du temps soit en t^2 , ce qui est

observé. Ces résultats nous donnent des indications qui doivent nous permettre de tester des modèles de croissance, et cet aspect est présenté dans le prochain chapitre.

MODÉLISATION DU CREEPING : PREMIÈRES PISTES

Sommaire

6.1	Outils numériques et modèles	85
6.2	Résultats	88
6.3	Vers un modèle simplifié de croissance	91

Nous cherchons dans un premier temps à calculer le champ de vapeur autour de l'efflorescence rampante, dans la configuration expérimentale. La principale motivation est d'arriver à obtenir la densité de flux d'évaporation sur la surface externe de l'efflorescence, un ingrédient nécessaire à la mise en place d'un modèle de croissance de celle-ci mais qui pourrait aussi nous donner des indications sur les résultats obtenus expérimentalement.

6.1 OUTILS NUMÉRIQUES ET MODÈLES

Nous allons tout d'abord insérer la géométrie de l'efflorescence issue des expériences (à partir des photos) dans un domaine de calcul modélisant la cellule expérimentale, afin de réaliser un calcul stationnaire de la diffusion de la vapeur d'eau. L'hypothèse de stationnarité peut se justifier du fait que la croissance de l'efflorescence est très lente par rapport à un temps diffusif caractéristique bâti sur l'échelle du dispositif. Pour ce faire, nous utilisons le logiciel commercial Comsol Multiphysics, dont le code est basé sur une méthode aux éléments finis, pour résoudre l'équation de diffusion de la vapeur :

$$\nabla \cdot (D\nabla\varphi) = 0 \quad (6.1)$$

où φ est l'humidité relative dans l'air au sein de l'enceinte, définie par un rapport de pressions $\varphi = P_v/P_{v,sat}$, où P_v est la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air et $P_{v,sat}$ la pression de vapeur d'eau saturée. Le coefficient D est défini par

$$D = \frac{D_v M_v P_{v,sat}}{RT} \quad (6.2)$$

avec D_v le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, M_v la masse molaire de l'eau, R la constante des gaz parfaits et T la température ambiante en Kelvin.

La Figure 6.1 présente la géométrie du problème ainsi que les conditions aux limites associées. Le contour externe de l'efflorescence est celui obtenu par les visualisations directes. Du fait que la géométrie est invariante autour de l'axe vertical \vec{z} (colinéaire à l'orientation du capillaire en verre), nous pouvons considérer une géométrie 2D axisymétrique centrée sur l'efflorescence, pour diminuer le temps de calcul. Nous calculons le champ d'humidité relative pour chaque image expérimentale où

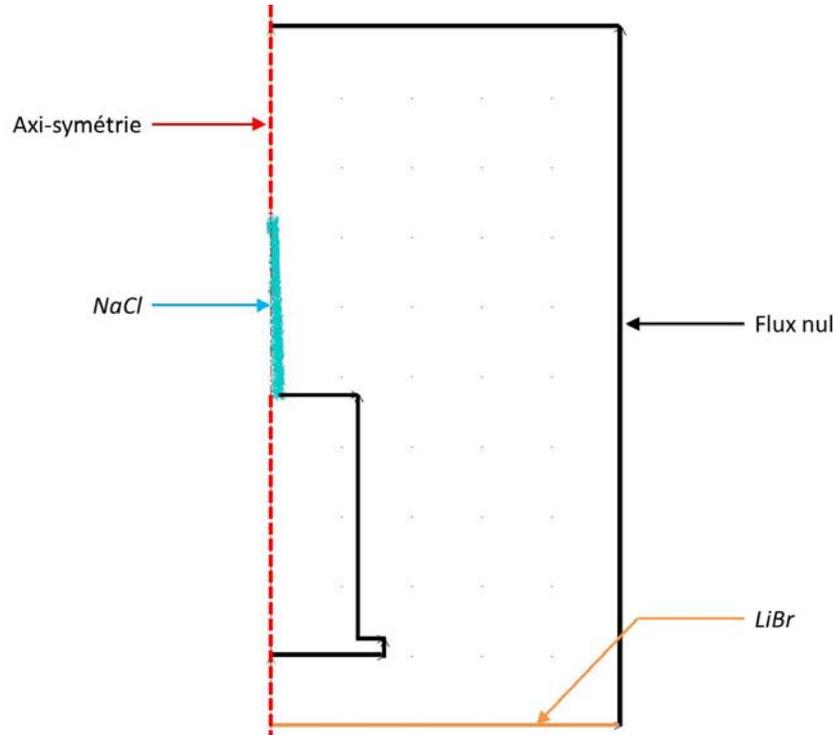


Figure 6.1. – Schéma de la géométrie utilisée dans le calcul de la diffusion de la vapeur d'eau. Nous imposons des valeurs de φ dans les frontières délimitant l'efflorescence et le bain de *LiBr* (frontières en bleu et orange respectivement). Le flux de vapeur est nul sur la frontière qui définit le récipient contenant la solution saline et la paroi de la cellule expérimentale (frontière en noir). Une condition d'axi-symétrie est imposée sur l'axe vertical déterminé par le capillaire en verre (frontière en rouge).

nous imposons les conditions limites suivantes :

- Sur la surface externe de l'efflorescence, on a équilibre entre la vapeur d'eau et une solution saturée en *NaCl*, si bien que $\varphi_{NaCl} = 0.75$.
- A la surface de bain de *LiBr*, nous imposons une valeur $\varphi_{LiBr} = 0.07$.
- Sur les parois latérales et supérieure de la cellule expérimentale, nous imposons une condition de flux nul.
- Une condition d'axisymétrie est imposée sur l'axe central.

Le calcul du champ d'humidité relative est effectué pour chaque image obtenue pendant l'expérience. Le fonctionnement du script qui contrôle ce calcul est détaillé dans le diagramme présenté en Figure 6.2.

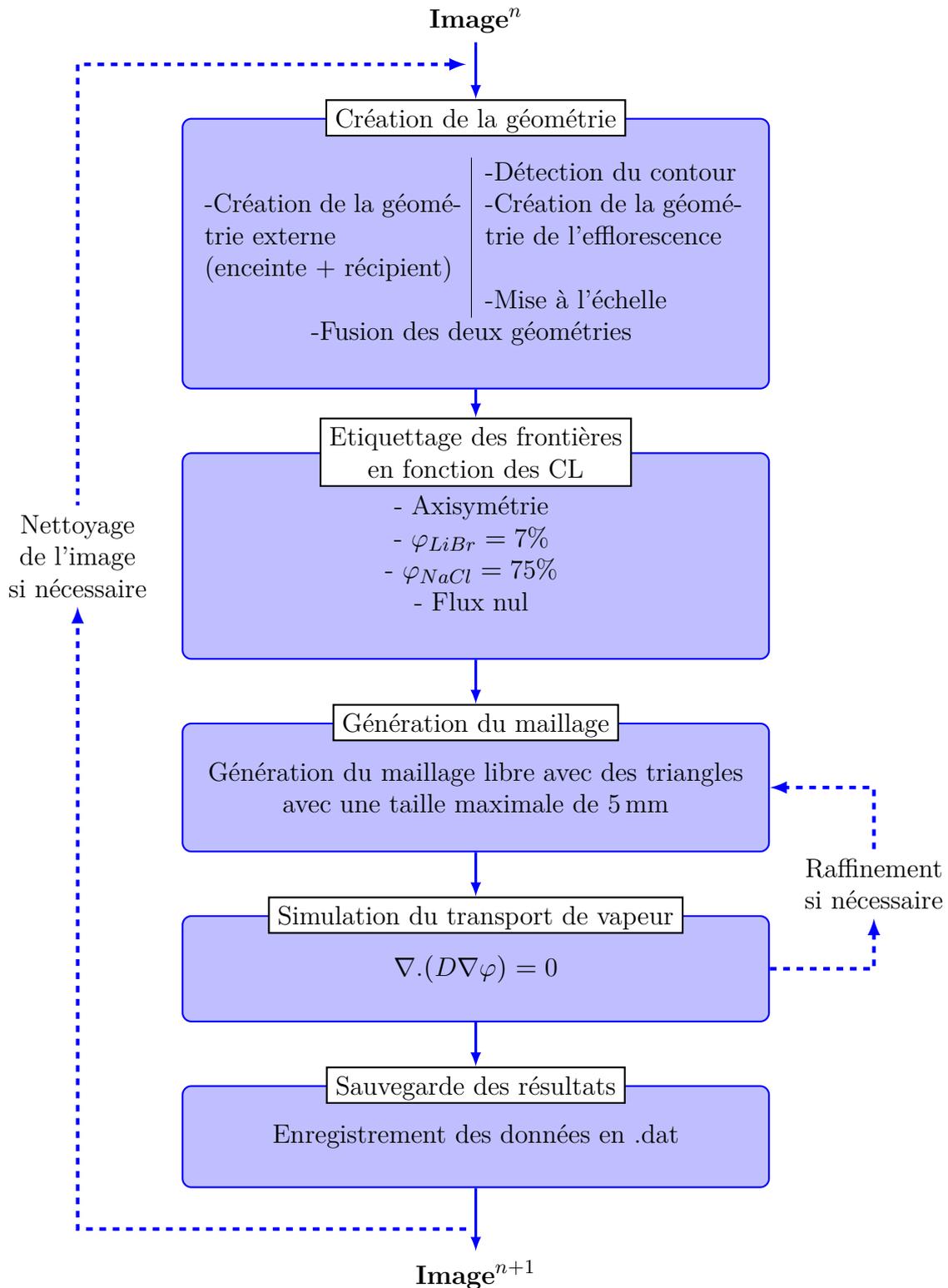


Figure 6.2. – Diagramme illustrant la séquence des différentes étapes de la simulation numérique de la diffusion de la vapeur autour de l'efflorescence rampante.

6.2 RÉSULTATS

De façon à illustrer notre propos, nous présentons dans la Figure 6.3 les champs d'humidité relative pour les temps $t = 6000$ min et $t = 6200$ min. A partir du champ d'humidité relative il est possible de déterminer la densité de flux d'évaporation à la surface de l'efflorescence :

$$j_e = -(D\nabla\varphi) \cdot \vec{n} \quad (6.3)$$

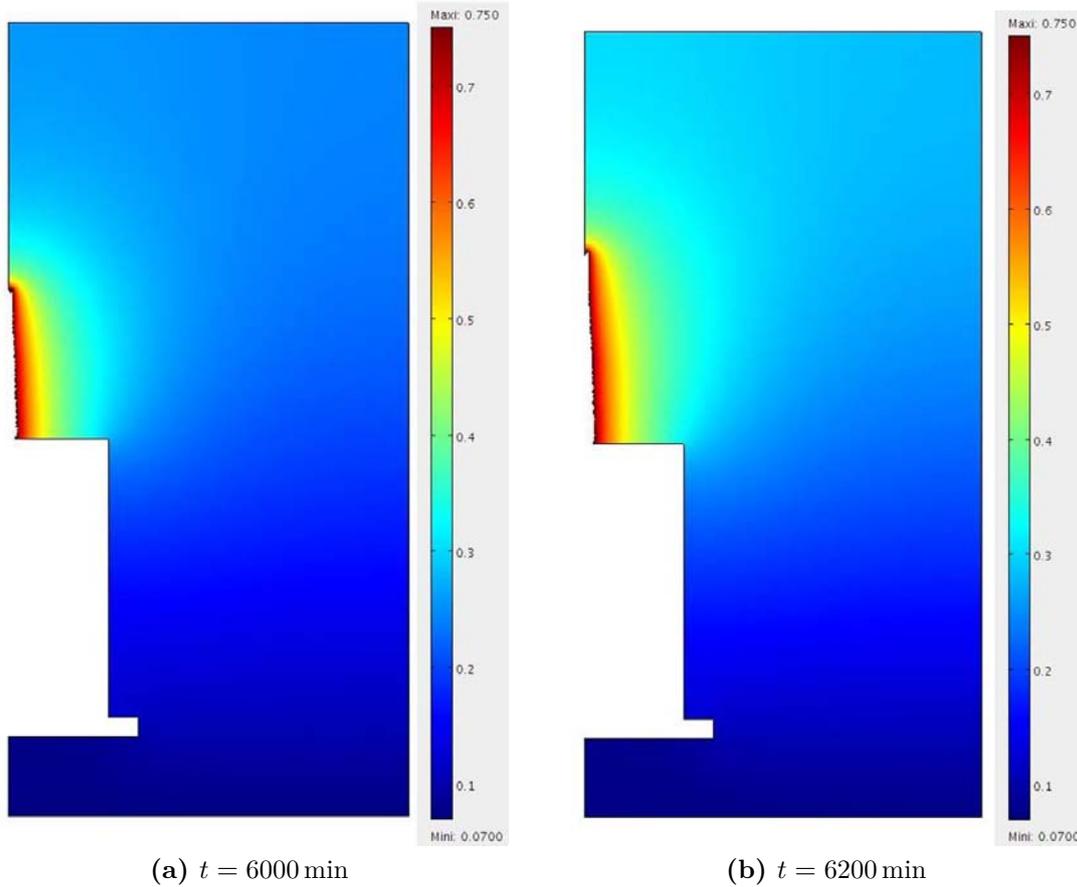


Figure 6.3. – Champ d'humidité relative dans l'enceinte à deux instants de l'expérience.

Le logiciel de calcul nous donne des résultats en fonction d'une l'abscisse curviligne repérant la position le long de la frontière définie par l'efflorescence (la valeur nulle étant prise au sommet de l'efflorescence). Nous montrons dans la Figure 6.4, la correspondance entre quelques valeurs de l'abscisse curviligne, $s = [0.01, 0.02, 0.03, 0.04]$ m et leurs positions effectives le long de l'efflorescence (au niveau de la gangue saline pour les positions $s_{0,01}$ et $s_{0,02}$ et au niveau des choux-fleurs pour les positions $s_{0,03}$ et $s_{0,04}$).

La Figure 6.5 montre un résultat typique sur la densité de flux j_e (en $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$) sur la surface de l'efflorescence (considérée comme étant axisymétrique). La densité de flux j_e est maximale en sommet d'efflorescence, à l'endroit où la croissance se fait

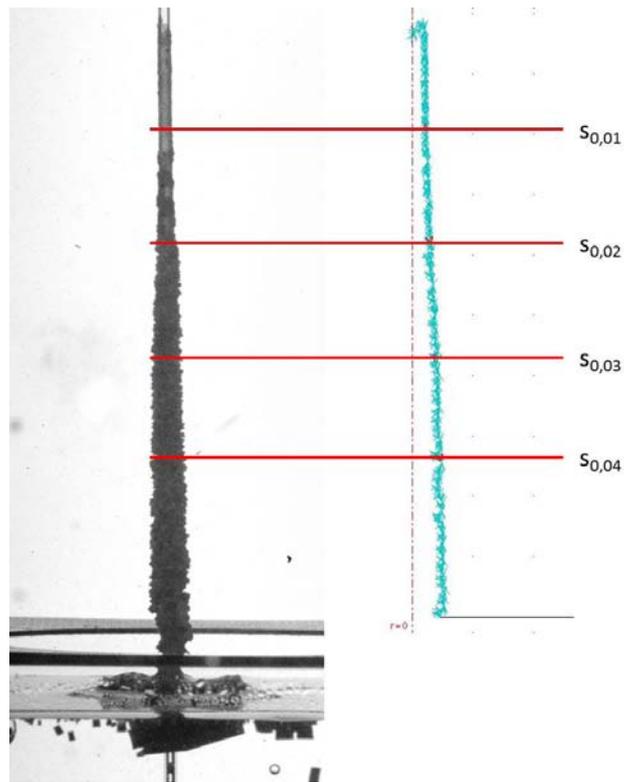


Figure 6.4. – Correspondance avec l’abscisse curviligne au temps $t = 6200$ min.

sous forme d’une gangue saline et est dirigée le long du tube, puis décroît rapidement le long de celui-ci.

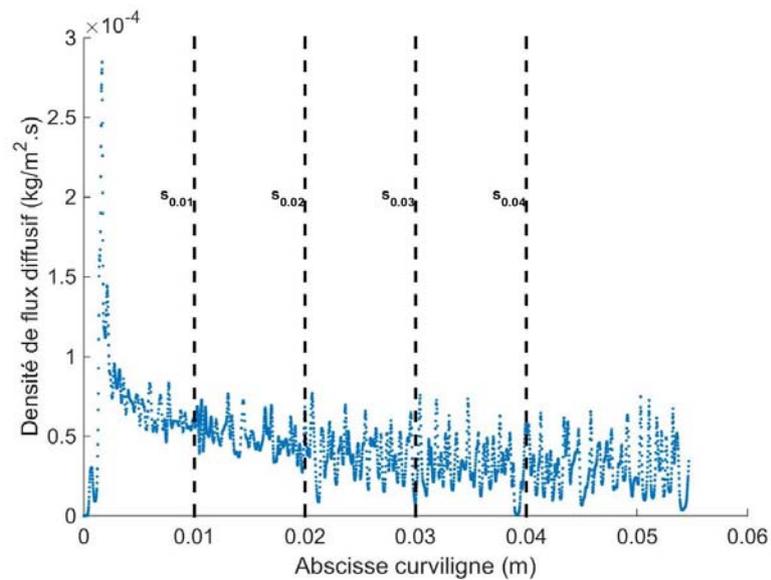


Figure 6.5. – Densité de flux j_e en fonction l’abscisse curviligne au temps $t = 6200$ min.

Une densité linéique du flux J_e , en $\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ peut ensuite être calculée en intégrant sur le pourtour de l’efflorescence, et sur chaque “tranche d’épaisseur” de

celle-ci (correspondant à un pixel sur l'image). Les valeurs de densité linéique sont données en fonction de l'abscisse curviligne s sur la Figure 6.6. On trouve une valeur de densité linéique quasiment uniforme tout le long de l'interface efflorescence/air, sauf au sommet de celle-ci où le flux est plus important. Ce résultat est conforté par l'analyse de la croissance de l'efflorescence par traitement d'images, présentée au chapitre précédent, voir Figure 5.11. Nous y avons en effet montré que la vitesse de croissance latérale de l'efflorescence était à peu près constante, à différentes positions le long de celle-ci : on s'attend bien à ce que la quantité de sel se déposant et contribuant à faire croître l'efflorescence (ce qui est mesuré par traitement d'images) soit proportionnelle au flux local d'évaporation. On peut également noter que le flux plus important localisé en sommet d'efflorescence contribue sans aucun doute à la progression le long du tube, sous forme d'une gangue saline.

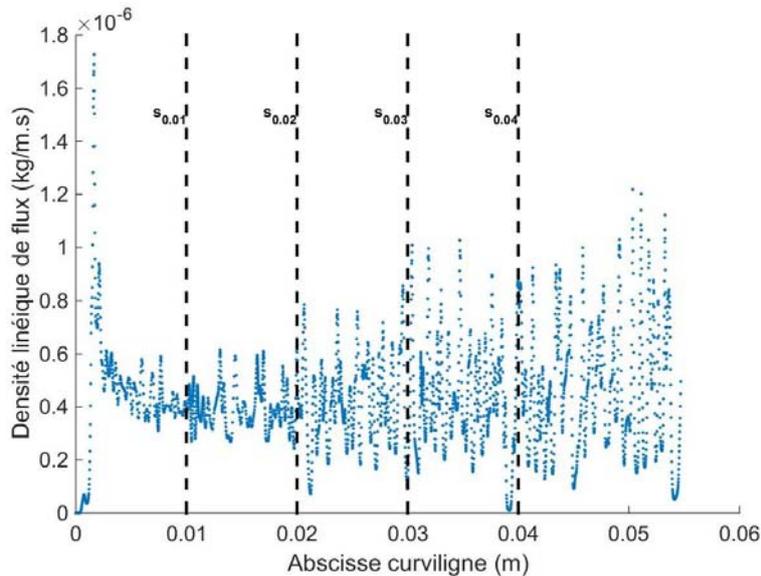


Figure 6.6. – Flux total J_e en fonction de l'abscisse curviligne au temps $t = 6200$ min.

Enfin, nous pouvons calculer le flux total d'évaporation sur toute la surface de l'efflorescence à chaque instant (i.e. pour chaque image expérimentale). Si nous traçons ce flux total ϕ en fonction de la surface externe de l'efflorescence, cf. Figure 6.7, nous observons une relation quasiment linéaire entre ces deux grandeurs. C'est un résultat remarquable car nous avons vu qu'il existait des variations locales de flux le long de l'efflorescence, induites par la géométrie relativement complexe considérée dans notre situation. Dans le chapitre précédent, on a vu expérimentalement que l'aire de la surface externe de l'efflorescence, $S_{ext,efflo}$, augmentait linéairement avec le temps. Au vu du résultat ci-dessous, on s'attend à ce que la masse de sel M déposée varie comme $M \propto J_e \times t \propto S_{ext,efflo} \times t \propto t^2$, ce qui est observé, voir Figure 5.13.

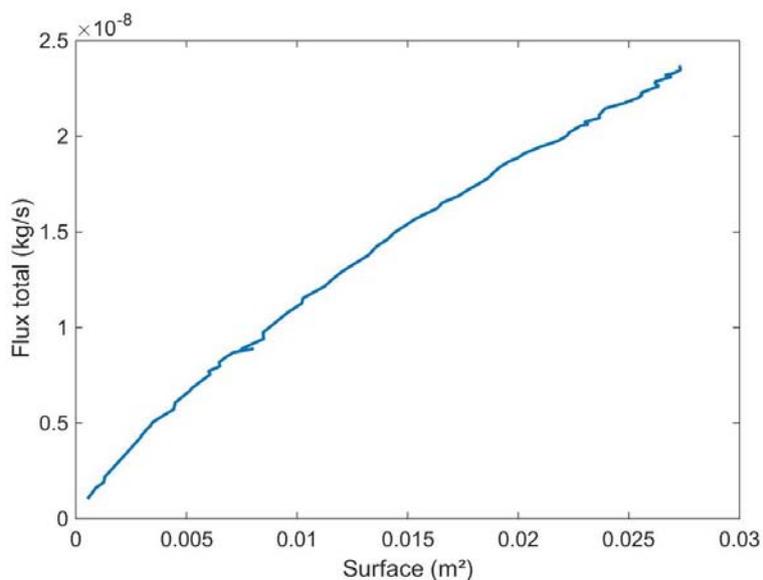


Figure 6.7. – Flux total de l’efflorescence en fonction de sa surface.

6.3 VERS UN MODÈLE SIMPLIFIÉ DE CROISSANCE

Ce chapitre présente les outils numériques mis en place pour simuler la situation de creeping étudiée expérimentalement dans le Chapitre 5. Nous sommes en mesure de présenter des résultats concernant la simulation du champ de vapeur autour de l’efflorescence rampante avec lesquels nous pouvons obtenir un flux d’évaporation proportionnel à la surface évaporative, ce qui correspond aux résultats obtenus dans le chapitre précédent. Ces travaux serviront de base à un modèle simplifié de croissance (dont les premiers développements ont été effectués lors du stage de fin d’études de Roua Ben Dhia) dans lequel nous pourrions approximer la géométrie de l’efflorescence (qui est assez compliquée) à un cylindre creux.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Sommaire

7.1	Ralentissement du flux d'évaporation	93
7.2	Structure interne et croissance des efflorescences	94

Les objectifs de cette thèse étaient d'étudier expérimentalement l'évaporation de solution aqueuse de $NaCl$ en milieux poreux. Pour ce faire, nous nous sommes aidés dans une première partie de milieux poreux modèles (empilements de billes, pastilles de verre fritté) saturés en solution saline, dans diverses configurations de séchage. Cette étude a mis en évidence l'influence des efflorescences créées à la surface du milieu sur le flux d'évaporation et inversement.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la croissance de structures salines sur un substrat non-poreux. Même si cette expérience semble, dans un premier temps, assez éloignée de la problématique principale de cette thèse (séchage et formation de croûte), elle nous permet d'étudier divers aspects concernant la structure interne de l'efflorescence, les mécanismes de croissance ainsi que leur lien.

Ces expériences nous ont aidé à développer des modèles numériques préliminaires visant à mieux comprendre et expliquer les résultats obtenus.

7.1 RALENTISSEMENT DU FLUX D'ÉVAPORATION

Au cours des études menées sur les milieux poreux modèles, nous avons pu observer l'apparition, la croissance et la colonisation de la surface évaporative par les efflorescences. Ces efflorescences se manifestent avec différents types de structures : chou-fleur ou croûte. Nous avons pu observer la transition croûte/chou-fleur sur les expériences avec les milieux poreux consolidés modèles, lorsque nous avons fait varier la taille des pores des pastilles ROBU.

Les efflorescences type chou-fleur sont des structures salines ramifiées réparties de manière discrète à la surface du poreux, avec des tailles de pores de l'ordre de $O(100)$ microns. Pour des tailles de pores plus petits, de l'ordre de $O(1 - 10)$ microns, nous avons une formation d'une fine croûte compacte de sel qui provoque une baisse significative du flux d'évaporation. Nos travaux nous montrent un fort ralentissement (de l'ordre $O(10)$) mais sans qu'il y ait un blocage total de l'évaporation, contrairement à ce qui était annoncé -ou du moins mal caractérisé- dans des travaux antérieurs.

Même si pour le cas des empilements de billes la détermination du type de structure s'avère plus difficile, pour les expériences avec la plus petite taille de billes ($1 - 50 \mu\text{m}$) nous pouvons clairement déterminer à l'œil nu une formation de croûte. Le cas des billes de taille intermédiaire et grande ($40 - 70 \mu\text{m}$ et $70 - 110 \mu\text{m}$ respectivement) est plus ambigu. Nous constatons la formation d'une fine croûte en début d'expérience et par la suite une apparition et croissance progressive de choux-fleurs. Les courbes de pesée nous indiquent malgré cela une signature caractéristique des croûtes observées sur les mèches ROBU, avec un fort ralentissement du flux. Ces observations sont à mettre en lien avec celles réalisées sur d'autres types de substrat dans le cadre du stage de Master de Fatima Mouhoubi, où l'on a observé la formation initiale de cristaux quasi-bidimensionnels à la surface du poreux (les précurseurs de la croûte ?) suivie de la croissance de choux-fleurs à la jonction entre cristaux.

Concernant les milieux poreux utilisés, les pastilles ROBU offrent des avantages liés à leur facilité de manipulation mais malheureusement nous avons constaté des hétérogénéités au sein de la matrice poreuse. Concernant les empilements de billes, la polydispersité (inévitabile pour les petites tailles nous intéressant) est un facteur qui complique l'interprétation. Pour palier à ces difficultés, nous pourrions imaginer une expérience de séchage sur un substrat dont nous contrôlons la structure, *e.g.* en le générant numériquement et l'imprimant à l'aide d'une imprimante 3D. Cependant, tous les problèmes techniques (résolution de l'impression, propriétés de surface du matériau utilisé, etc...) que cette stratégie pose n'ont pas été résolus pour l'instant dans le cadre de l'utilisation de l'imprimante 3D du laboratoire.

Enfin, nous avons pu constater l'effet de la température sur les structures salines. À plus court terme, nous envisageons d'étudier l'effet de l'hygrométrie sur la croissance de ces structures (stage en cours de Gerard Roselló Moya).

7.2 STRUCTURE INTERNE ET CROISSANCE DES EFFLORESCENCES

Nous avons développé un nouveau dispositif expérimental qui nous permet d'obtenir des résultats quantitatifs sur la croissance "contrôlée" d'efflorescences rampantes. Malgré le fait que nous ne pouvons pas contrôler finement le démarrage du creeping, cette expérience est une bonne piste afin d'obtenir des résultats qui manquent cruellement dans l'état de l'art actuel.

Grâce à la technique de micro-tomographie à rayons X, nous avons obtenu des résultats très concluants concernant la structure interne de l'efflorescence et de sa façon de s'accrocher au capillaire en verre tout en gardant en moyenne un espace entre le tube et l'efflorescence. À notre connaissance, cet espace permettrait d'apporter et de distribuer la solution saline sur toute la hauteur de l'efflorescence, avec une contribution additionnelle du transport au sein de l'efflorescence poreuse.

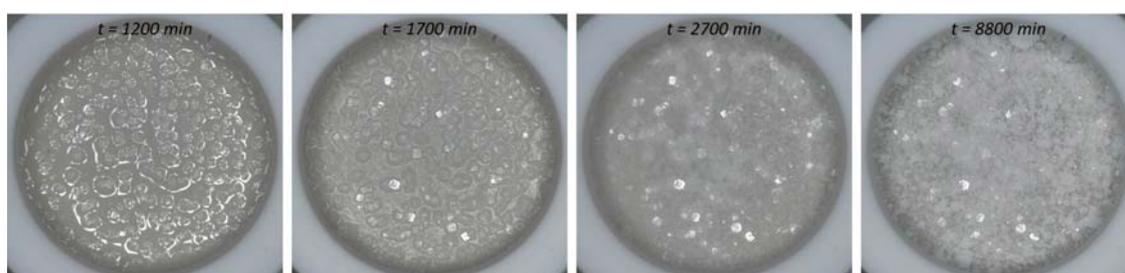
Concernant les moyens mis en œuvre pour déterminer la structure interne, il est important d'arriver à récupérer l'efflorescence rampante sans que sa structure interne ne soit affectée par l'évaporation de la solution saline résiduelle. Nous pourrions ainsi

tomographier la “vraie” structure interne qui se développe en cours d’expérience.

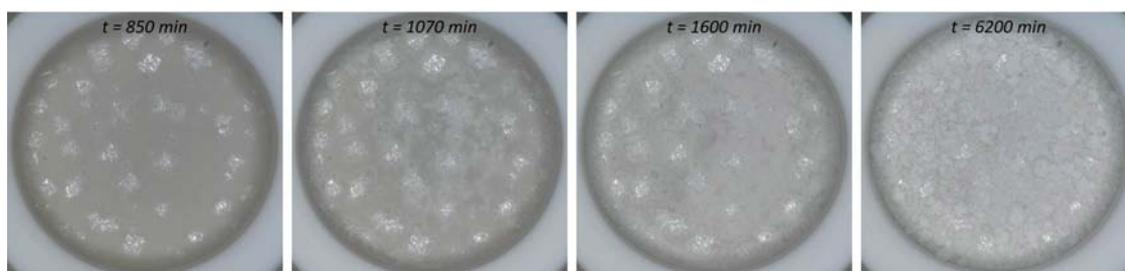
Ces résultats nous ont donné des indications qui nous ont permis de tester des modèles de croissance à l’aide d’outils numériques. Cette étude nous a donné des résultats préliminaires encourageants sur une modélisation simplifiée de la croissance.

ANNEXES

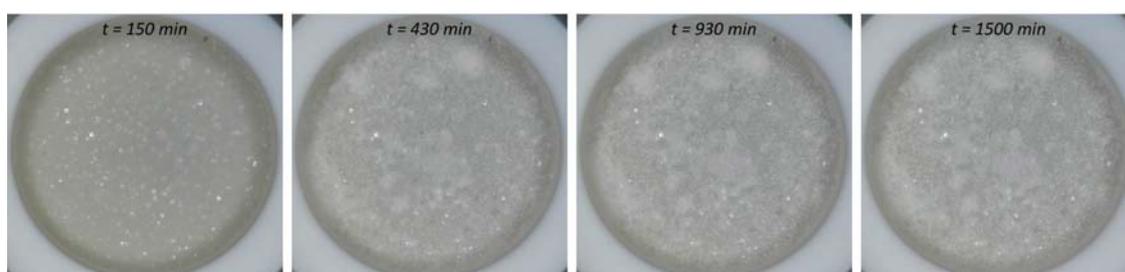
CHRONOLOGIE DE FORMATION DES EFFLORESCENCES



(a)

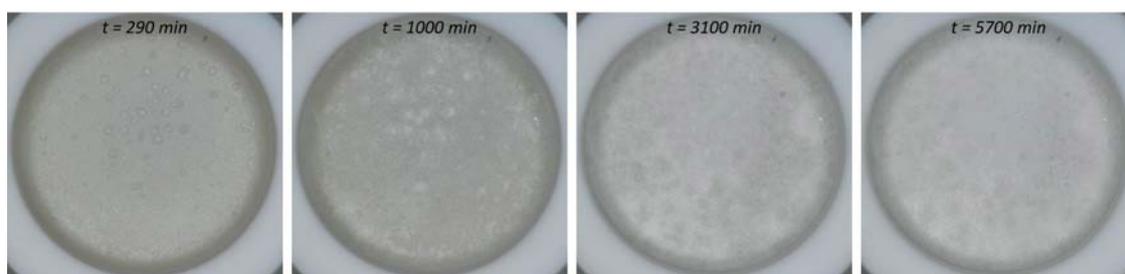


(b)

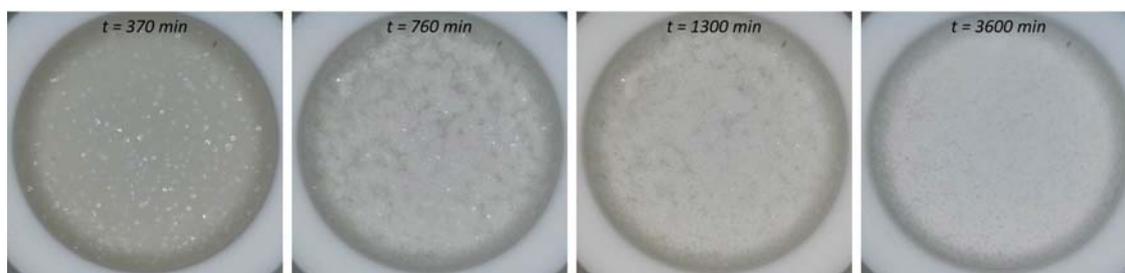


(c)

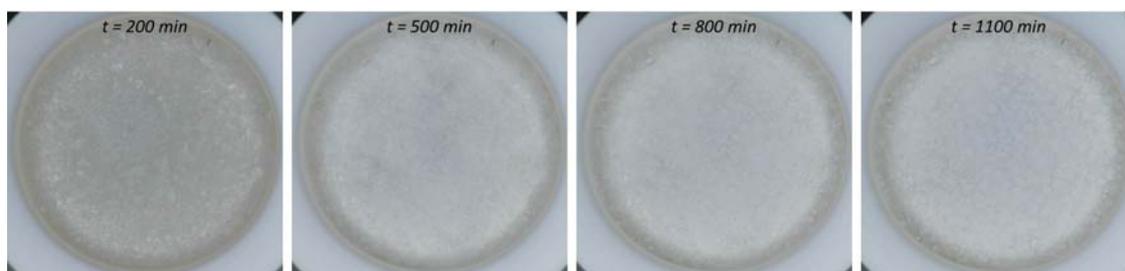
Figure A.1. – Photos de la structure lors des expériences de séchage avec les empilements de billes $1 - 50 \mu\text{m}$ pour différentes températures. Les images en (a) sont pour une température de 7°C , en (b) pour 23°C et en (c) pour 34°C .



(a)

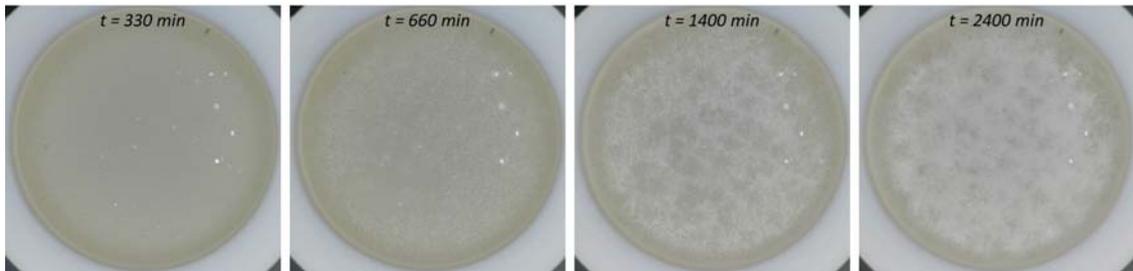


(b)

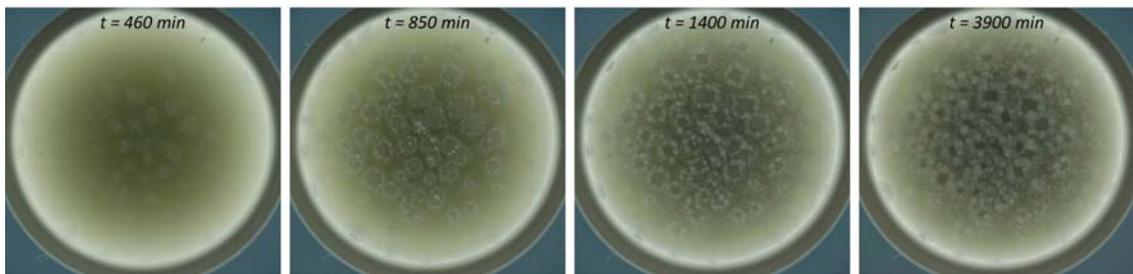


(c)

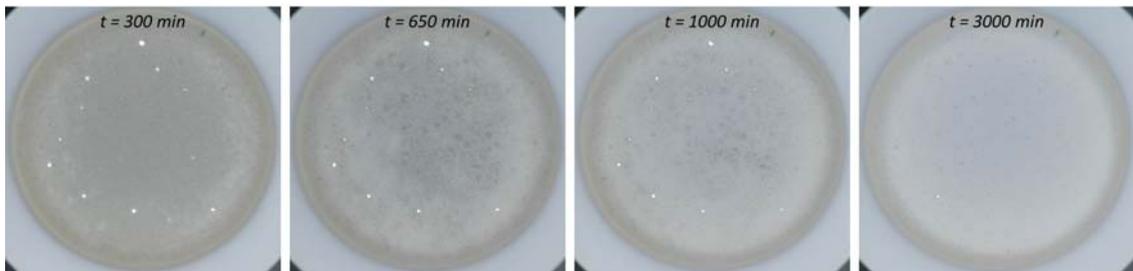
Figure A.2. – Photos de la structure lors des expériences de séchage avec les empilements de billes $40 - 70 \mu\text{m}$ pour différentes températures. Les images en (a) sont pour une température de 7°C , en (b) pour 23°C et en (c) pour 34°C .



(a)



(b)



(c)

Figure A.3. – Photos de la structure lors des expériences de séchage avec les empilements de billes $70 - 110 \mu\text{m}$ pour différentes températures. Les images en (a) sont pour une température de 7°C , en (b) pour 23°C et en (c) pour 34°C .

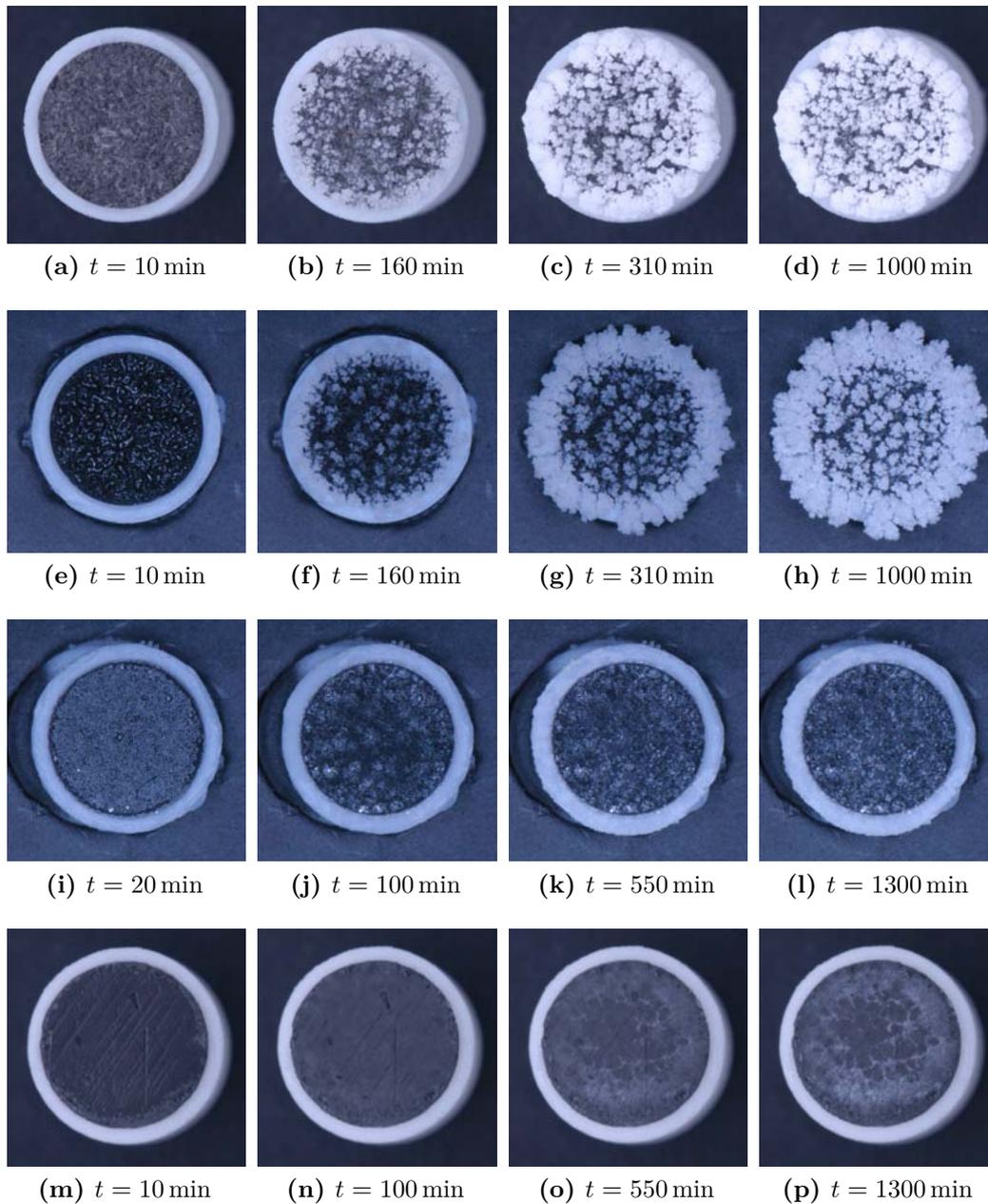


Figure A.4. – Photos des pastilles ROBU à différents temps lors des expériences de séchage avec la solution saline.

Les images (a) à (d) sont pour une pastille de classe 0.

Les images (e) à (h) sont pour une pastille de classe 1.

Les images (i) à (l) sont pour une pastille de classe 4.

Les images (m) à (p) sont pour une pastille de classe 5.

B

EFFLORESCENCES DE TYPE CHOU-FLEUR : RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

Nous présentons dans cette annexe au Chapitre 3 quelques résultats complémentaires concernant l'apparition d'efflorescences de type chou-fleur, observée sur les mèches ROBU de type 0 et 1. Nous avons signalé que l'apparition des efflorescences ne semblait pas modifier à première vue la cinétique d'évaporation obtenue à l'eau pure (voir Figures 3.2a, b).

Cependant, l'expérience avec la pastille ROBU 0 a attiré notre attention, car nous remarquons en cours d'expérience une évolution de la luminosité apparente des efflorescences sur les photos prises : les efflorescences sont nettement plus claires en fin d'expérience et ceci correspond à un séchage de celles-ci. Les efflorescences présentent en effet un niveau de luminosité moins important lorsqu'elles sont imbibées de solution saline. Nous avons pu quantifier cette transition par traitement d'images. Nous avons tout d'abord fixé un seuil de niveau de gris au delà duquel l'efflorescence peut être considérée comme étant à coup sûr sèche puis calculé l'évolution temporelle du rapport entre le nombre de pixels avec un niveau de gris supérieur à ce seuil et le nombre de pixels total sur une région d'intérêt comportant l'ensemble de la surface évaporative visualisée. Sur la Figure B.1, nous pouvons ainsi constater que le séchage des efflorescences de type chou-fleur se passe entre $t = 200$ min et $t = 400$ min. Sur la courbe de flux correspondante (Figure 3.2a), le séchage des efflorescences se traduit par une diminution du flux, visible à partir de $t = 250$ min. Ceci peut s'expliquer comme illustré sur la Figure B.2. Une fois l'efflorescence sèche, c'est à dire déconnectée de la solution saline qui sature alors partiellement le substrat poreux, elle offre une résistance additionnelle à l'évaporation ce qui explique la baisse du flux d'évaporation observée sur la courbe de séchage.

Concernant l'expérience avec la pastille ROBU 1, un effet similaire de réduction du flux est observé à partir de $t = 400$ min. De manière intéressante, ce ralentissement de l'évaporation est précédé par une phase où le taux d'évaporation est plus grand que celui mesuré à l'eau pure. Cet effet est sans aucun doute provoqué par une hausse de l'aire de la surface évaporative, provoquée par la présence d'efflorescences imbibées à la surface du substrat, avant que celles-ci ne sèchent.

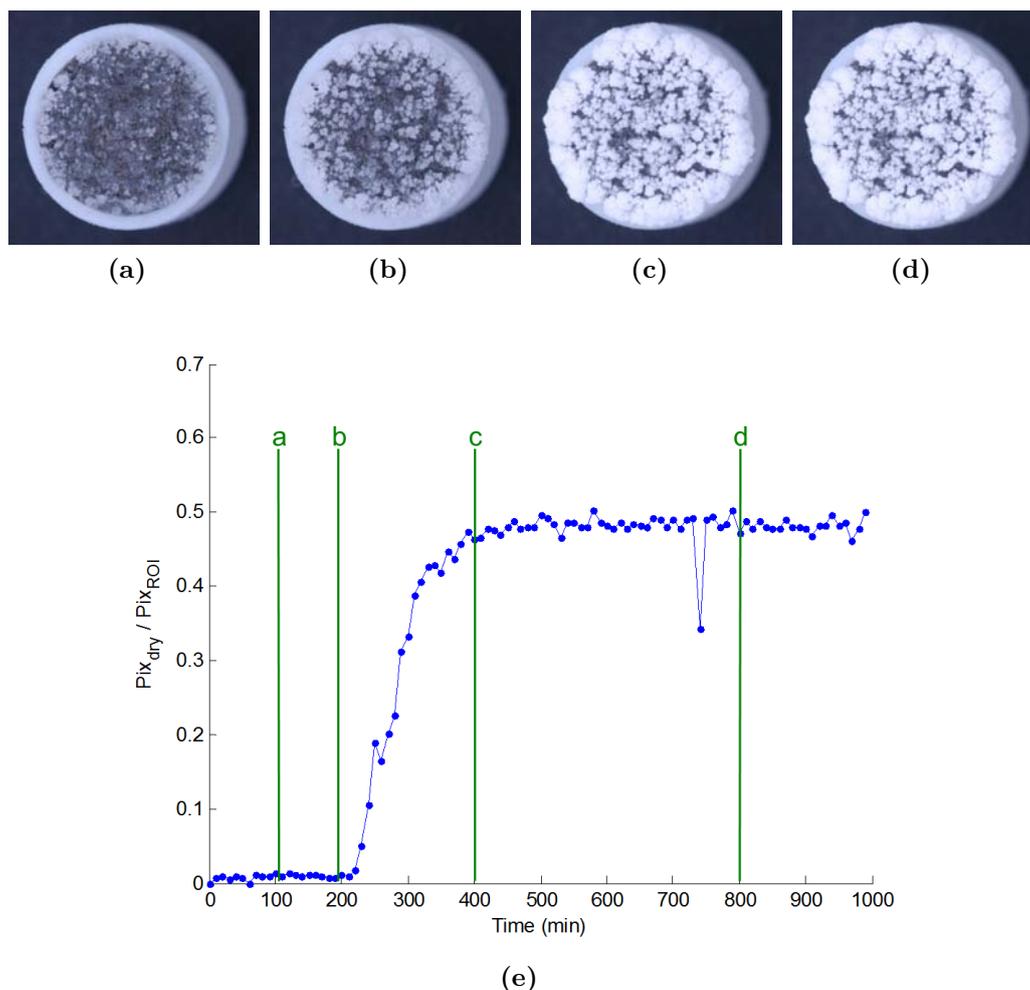


Figure B.1. – Séchage des efflorescences dans le cas d’une pastille ROBU de classe 0. Évolution temporelle du rapport entre le nombre de pixels “secs” et le nombre total de pixels dans la zone d’intérêt définie par la surface de la pastille.

Pour conclure, on voit bien que si les courbes de séchage à l’eau pure et avec solution saline sont relativement proches lorsque des efflorescences de type chou-fleur se forment, les petites différences observées peuvent être expliquées par la dynamique d’imbibition/croissance et de séchage des efflorescences.

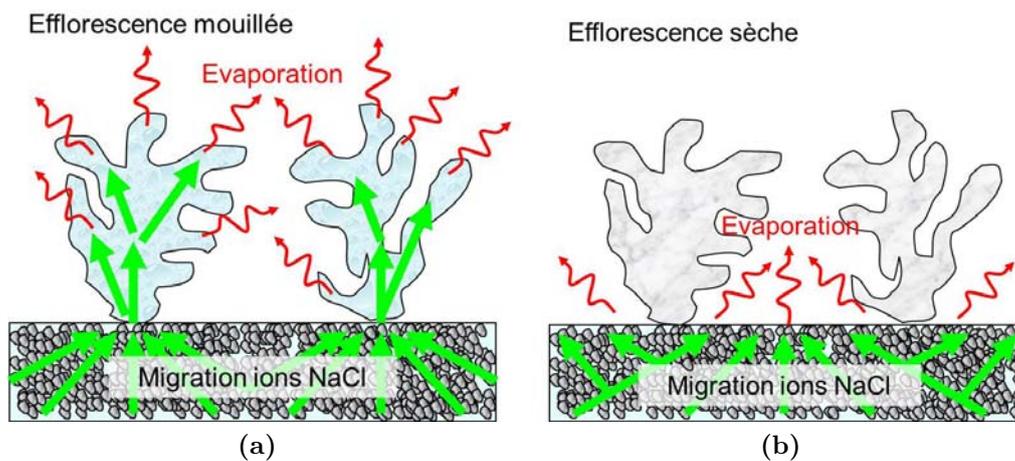


Figure B.2. – (a) En début d’expérience, l’efflorescence est connectée hydrauliquement à la solution saline contenue dans le substrat poreux et est imbibée de solution saline par pompage capillaire, ce qui rend possible sa croissance. (b) Une fois l’efflorescence déconnectée et sèche, elle offre donc une résistance diffusive supplémentaire à l’évaporation de la solution depuis la surface du substrat poreux.

REPRODUCTIBILITÉ DES EXPÉRIENCES

Sommaire

c.1	Utilisation des pastilles ROBU	107
c.2	Efflorescences sur les empilements de billes	109

Au cours de cette thèse, nous avons développé différents dispositifs expérimentaux. Ces dispositifs ont été souvent améliorés afin de mieux répondre aux exigences liées aux problèmes techniques (par exemple, rajout de HFE afin de maintenir le niveau constant dans le récipient contenant l'eau salée pour l'expérience de creeping et coloration à l'aide du lubrifiant ORAPI pour les pastilles ROBU) et aux contraintes liées aux techniques d'imagerie que nous avons utilisées (diamètre maximal de l'échantillon centimétrique si on veut que les rayons X puissent le traverser, croûtes sèches et n'excédant pas 2 cm par 2 cm pour une utilisation au MEB, chemin optique dégagé pour le scanner de surface, etc...).

Néanmoins, l'idée initiale n'a pas été modifiée au cours de multiples essais de mises au point et ces différents essais, que nous présentons dans cette annexe, nous ont aidé à tester la reproductibilité de nos expériences.

C.1 UTILISATION DES PASTILLES ROBU

Nous présentons sur les Figures C.1 à C.4 les diverses expériences faites avec plusieurs pastilles ROBU de la même classe. Pour les différencier, nous les avons nommées par leur classe suivi d'un adverbe multiplicatif (*e.g.* 0 bis, 0 quater, 0 penta). Les porosités de ces pastilles sont données dans le Tableau C.1.

Dans le cas des pastilles ROBU 0, nous pouvons constater tout d'abord que pour ROBU 0 bis et 0 quater la porosité est plus grande lorsque nous utilisons le graphite. Lorsque nous regardons les premières images avec le lubrifiant graphite, nous constatons la présence un film d'eau à la surface du poreux, présent également pour les expériences à l'eau salée mais pas pour les expériences avec les pastilles nues. Ce défaut dans la saturation de nos échantillons nous conduit à surestimer le volume d'eau et donc la porosité.

Pour ROBU 0 penta, à cause d'une fuite dans l'enceinte, nous nous sommes retrouvés avec une température ambiante de 28°C environ et 11% d'humidité relative en moyenne au cours de l'expérience. De plus, la pastille n'était pas bien positionnée dans son socle en PTFE, ce qui a exposé un rebord de la pastille à l'air et engendré un site de nucléation préférentiel et par la suite l'apparition d'une efflorescence

Pastille ROBU	Nues	Orapi
0 bis	0.26	0.31
0 quater	0.26	0.295
0 penta	×	0.26
1	0.40	0.42
4	0.44	0.42
4 bis	0.42	0.416
4 ter	0.39	0.395
5 ter	0.60	0.52
5 penta	0.58	0.625

Table C.1. – Porosité calculée pour chaque pastille ROBU utilisée, avec ou sans lubrifiant graphite ORAPI.

rampante.

Dans le cas de la pastille ROBU 1, lorsque l’expérience avec la pastille nue est presque dé-saturée, nous observons une légère augmentation dans la masse mesurée. Ceci malheureusement nous ne pouvons pas l’expliquer car nous n’avons pas pu acquérir les images correspondant à cette expérience. Nous nous contenterons donc de l’exploitation des données expérimentales à l’eau pure avec une pastille “peinte”.

Lorsque nous observons les graphiques pour la classe 4, nous constatons que l’expérience avec la pastille ROBU 4 bis saturée en solution saline se comporte comme si nous n’avions pas de croûte qui se formait à la surface (contrairement ce qui est observé pour les deux autres expériences effectuées avec ces pastilles). Une fois encore, ceci peut s’expliquer par une mauvaise mise en place dans le contenant en PTFE et également un surplus de solution saline lors du remplissage. De ce fait, on observe la formation de choux-fleurs à la surface et le maintien d’un flux d’évaporation élevé.

Le cas de la pastille 5 penta est lié à la possible fabrication de la pastille en elle-même. Ce qui nous conduit à penser cela est le fait que dès les premières 400 min, nous avons 5 endroits où des choux-fleurs se développent et sur le reste de la surface il n’y a pas de changement particulier (aucun changement de contraste visible).

Pour conclure, concernant les expériences avec les pastilles ROBU, nous pouvons dire que malgré les précautions prises lors de la mise en place, nous ne sommes jamais à l’abri d’une pastille “défectueuse” ou d’une surcharge en liquide de la pastille ce qui génère un film liquide à la surface, qui peut venir perturber dès les premiers instants de l’expérience, les possibles sites de nucléations initiales et donc fausser le déroulement de l’expérience. C’est pourquoi nous avons peu à peu délaissé les pastilles ROBU (en plus de leur structure interne très inhomogène, détectée par tomographie à rayons X et déjà discutée).

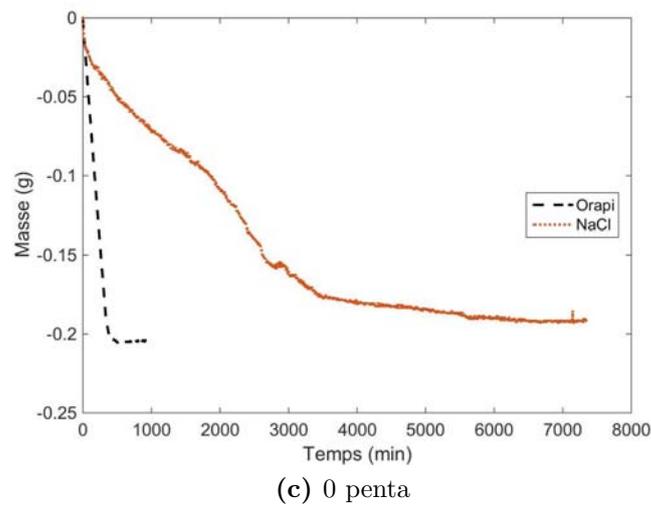
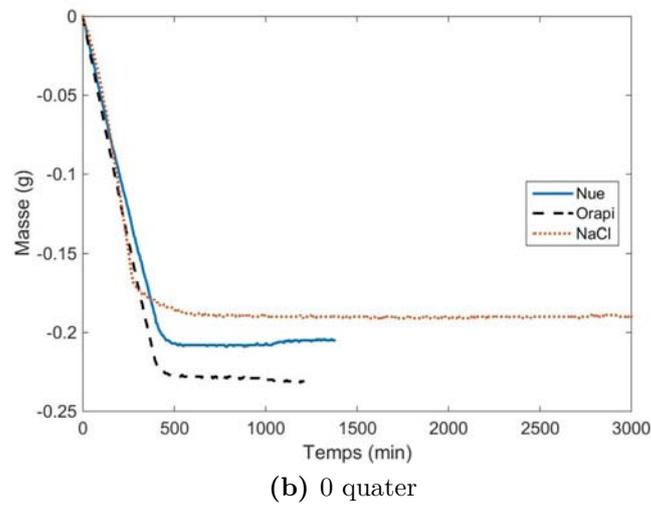
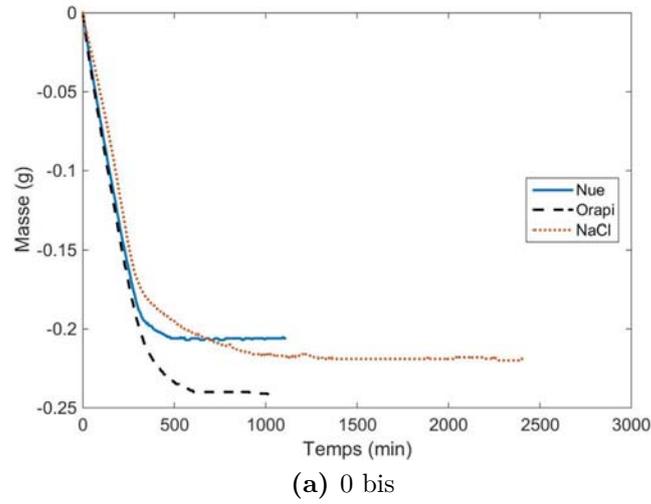


Figure C.1. – Masse des pastilles ROBU 0 au cours du temps.

C.2 EFFLORESCENCES SUR LES EMPILEMENTS DE BILLES

Lors de nos expériences, nous avons été amenés à faire plusieurs expériences sur le séchage sur les empilements de billes $1 - 50 \mu\text{m}$ et $40 - 70 \mu\text{m}$ à 23°C et 34°C , en

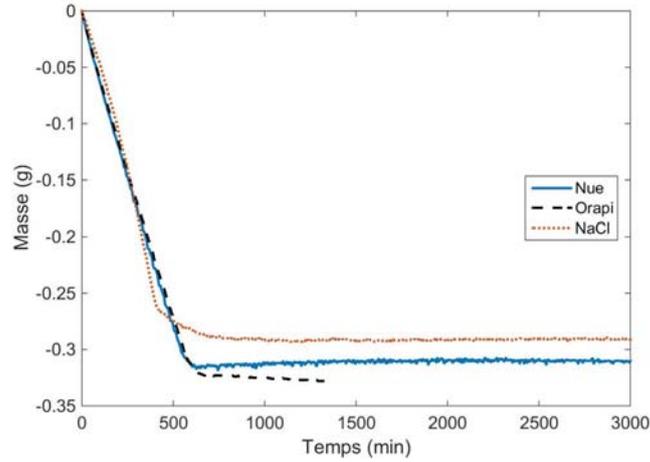


Figure C.2. – Masse de la pastille ROBU 1 au cours du temps.

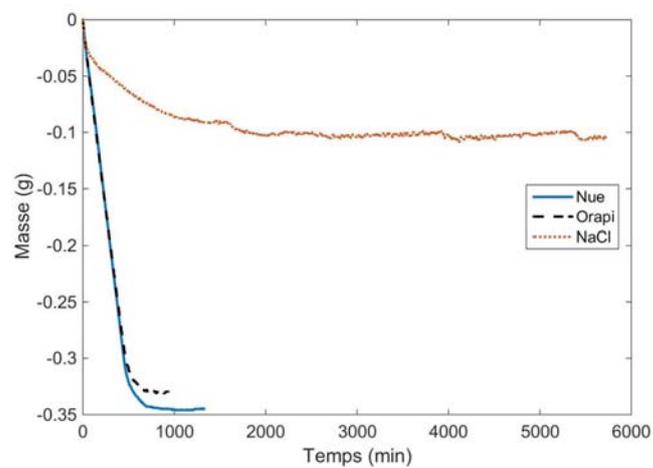
Taille des billes (μm)	Numéro de l'expérience	R_{Φ}
1 – 50 μm @ 23°C	02	53
	03	52
40 – 70 μm @ 23°C	02	31
	04	42
40 – 70 μm @ 34°C	01	23
	03	29

Table C.2. – Facteur de ralentissement du flux R_{Φ} .

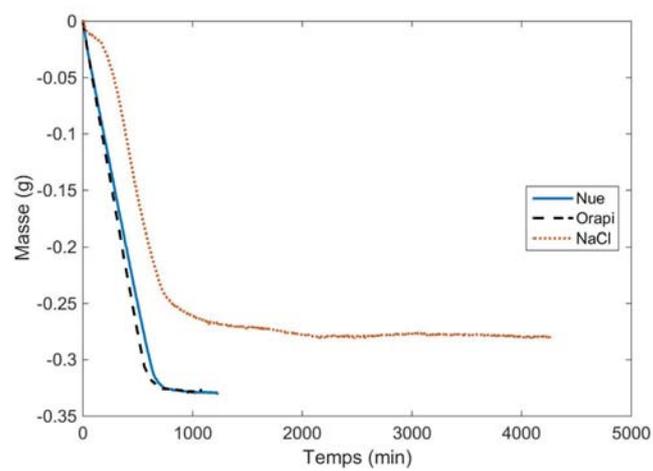
modifiant le plus souvent la mise en place de l'acquisition des images. Nous présentons dans les Figures C.5 à C.7 ces différentes expériences.

Un premier constat que nous pouvons faire est que le changement de régime provoqué par la mise en place de la croûte saline ne se produit pas au même moment. Nous pensons que ceci est lié, comme pour les mèches ROBU, à une surcharge en liquide de l'échantillon ce qui peut perturber la surface du milieu lors des premiers instants.

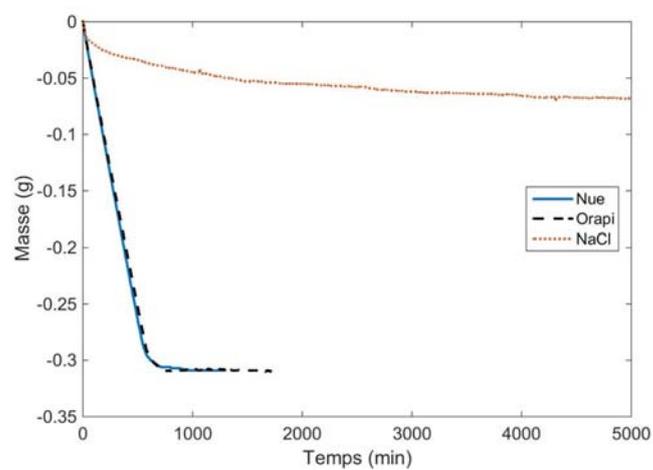
La deuxième remarque que nous pouvons faire concerne le facteur de ralentissement du flux, R_{Φ} , propre à chaque expérience. Nous avons calculé ce facteur pour chaque expérience, voir Tableau C.2. Nous trouvons un facteur R_{Φ} qui reste globalement identique, à température et taille de billes donnés. C'est une indication forte (couplée aux visualisations) que les croûtes apparaissant à la surface des billes ont les mêmes propriétés de transferts, même si leur temps d'apparition peut varier d'une expérience à l'autre.



(a) 4

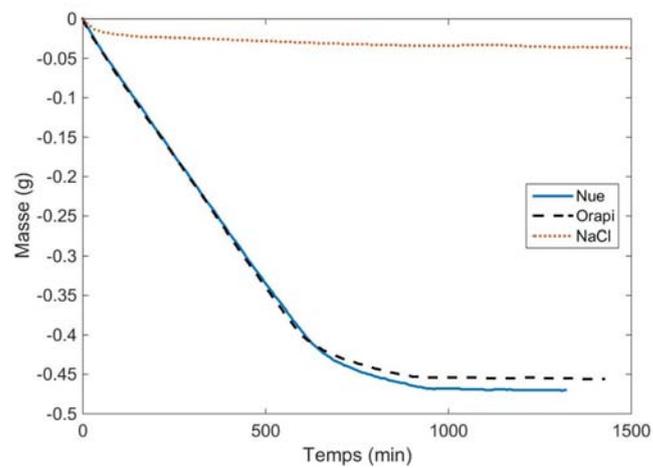


(b) 4 bis

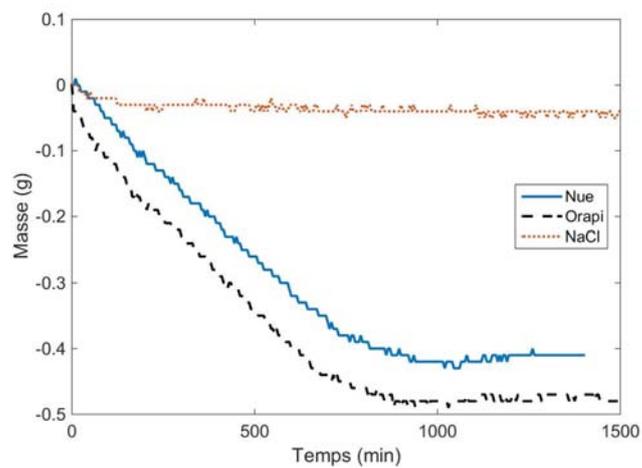


(c) 4 ter

Figure C.3. – Masse des pastilles ROBU 4 au cours du temps.



(a) 5 ter



(b) 5 penta

Figure C.4. – Masse des pastilles ROBU 5 au cours du temps.

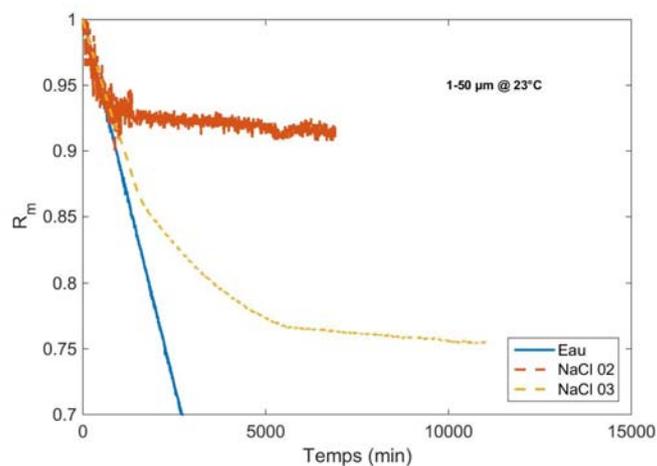


Figure C.5. – Rapport de rétention d'eau pour des expériences avec des billes 1 – 50 μm à 23°C.

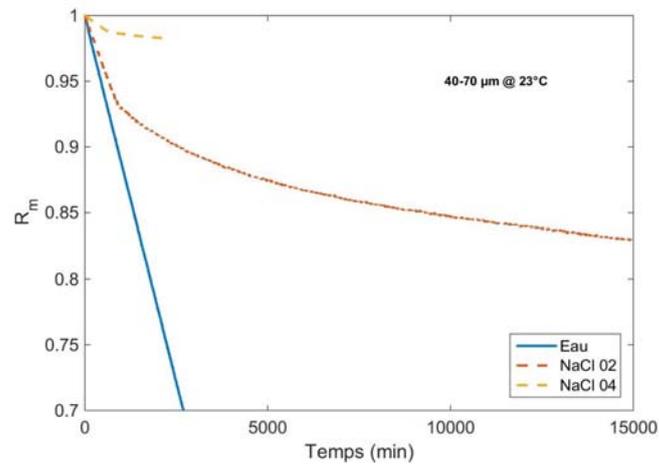


Figure C.6. – Rapport de rétention d'eau pour des expériences avec des billes 40 – 70 μm à 23°C.

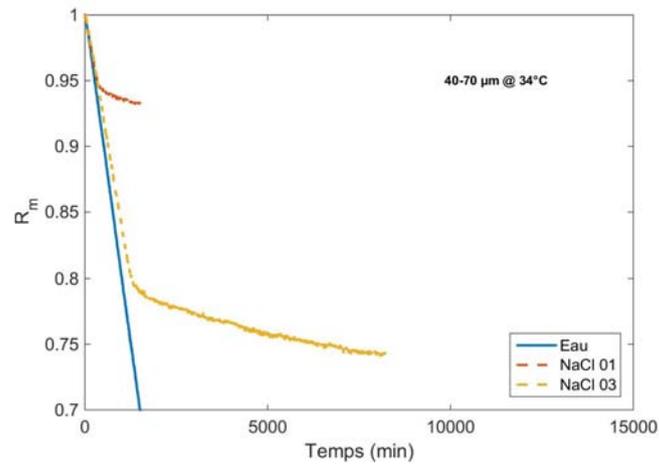


Figure C.7. – Rapport de rétention d'eau pour des expériences avec des billes 40 – 70 μm à 34°C.

D

FORMULATION DU PROBLÈME À RÉSOLUERE PERMETTANT DE SE RAMENER À UN CALCUL SUR UN MAILLAGE FIXE

Le principe est de se ramener sur un domaine fixe en effectuant les changements de variables $X = z/h(t)$, $\tau = t$. On obtient successivement

$$\frac{\partial C(X, \tau)}{\partial z} = \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial z} = \frac{1}{h(t)} \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} \quad (\text{D.1})$$

$$\frac{\partial C(X, \tau)}{\partial t} = \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial t} = -z \frac{h'(t)}{h(t)^2} \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} + \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial \tau} \quad (\text{D.2})$$

soit

$$\frac{\partial C(X, \tau)}{\partial t} = \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial \tau} - X \frac{h'(t)}{h(t)} \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} \quad (\text{D.3})$$

où $h'(t) = \frac{dh}{dt}$.

Le problème (4.18)-(4.24) s'écrit alors sous la forme

$$\begin{aligned} \rho_l \varepsilon \left(-X \frac{h'(t)}{h(t)} \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} + \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial \tau} \right) + U_l \rho_l \frac{1}{h(t)} \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} = \\ \frac{1}{h(t)} \frac{\partial}{\partial X} \left(\rho_l \varepsilon D_s^* \frac{1}{h(t)} \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} \right) - \frac{(\rho_{cr} - \rho_l C)}{\rho_{cr}} \varepsilon K_{cr} (\sigma - 1)^{gr} \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

soit

$$\begin{aligned} \rho_l \varepsilon h(t)^2 \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial \tau} + \rho_l h(t) (U_l - \varepsilon X h'(t)) \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} = \\ \frac{\partial}{\partial X} \left(\rho_l \varepsilon D_s^* \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} \right) - h(t)^2 \frac{(\rho_{cr} - \rho_l C)}{\rho_{cr}} \varepsilon K_{cr} (\sigma - 1)^{gr} \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

$$\rho_l C U_l - \rho_l \varepsilon D_s^* \frac{1}{h(t)} \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X} = (\rho_l C \varepsilon + \rho_{cr} (1 - \varepsilon)) h'(t) \text{ en } X = 1 \quad (\text{D.6})$$

et

$$C = C_{sat} \text{ en } X = 0. \quad (\text{D.7})$$

$$-\rho_{cr} \left(\frac{\partial \varepsilon(X, \tau)}{\partial \tau} - X \frac{h'(t)}{h(t)} \frac{\partial \varepsilon(X, \tau)}{\partial X} \right) = \varepsilon K_{cr} (\sigma - 1)^{gr} \quad (\text{D.8})$$

$$\sigma = \frac{C(1 - C_{sat})}{(1 - C)C_{sat}} \quad (\text{D.9})$$

$$\rho_l U_l = (\varepsilon \rho_l - \rho_v + (1 - \varepsilon) \rho_{cr}) h'(t) + j_e \text{ en } z = h(t) \quad (\text{D.10})$$

où $h'(t) = \frac{dh}{dt}$ est donné par

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\rho_l C U_l - \frac{\rho_l \varepsilon D_s^*}{h(t)} \frac{\partial C(X, \tau)}{\partial X}}{\rho_l C \varepsilon + \rho_{cr} (1 - \varepsilon)}. \quad (\text{D.11})$$

Ceci permet de résoudre le problème sur un maillage fixe pour la coordonnée X (l'interface en cours de croissance est toujours à $X = 1$).

E

ESTIMATION DE L'ÉCHELLE EXTERNE δ

Le transfert depuis la surface poreuse est analysé comme la combinaison du transfert depuis cette surface jusqu'en haut du ciel et du transfert depuis le haut du ciel vers le reste de l'enceinte.

La surface du milieu poreux est de 15 mm au-dessous du bord du cylindre, $\delta_{ciel} = 15$ mm. Le taux d'évaporation est exprimé sous la forme,

$$\phi = A \frac{M_v}{RT} D \frac{0.75P_{vs} - P_{v\delta}}{\delta_{ciel}} = A \frac{M_v}{RT} D \frac{P_{v\delta} - \varphi P_{vs}}{\delta_{ext}}. \quad (\text{E.1})$$

Éliminer $P_{v\delta}$ (pression partielle en haut du ciel) conduit à

$$\phi = A \frac{M_v}{RT} D \frac{0.75P_{vs} - \varphi P_{vs}}{\delta_{ciel} + \delta_{ext}} \quad (\text{E.2})$$

où δ_{ext} désigne l'échelle caractéristique des transferts entre le haut du ciel et le reste de l'enceinte contenant le dispositif expérimental. Ceci permet d'estimer δ_{ext} comme

$$\delta_{ext} = A \frac{M_v}{RT} D \frac{0.75P_{vs} - \varphi P_{vs}}{\phi} - \delta_{ciel}. \quad (\text{E.3})$$

Pour $\phi = \phi_{CRP} = 5.41 \cdot 10^{-2}$ g/h et $\varphi_{LiBr} \approx 7\%$, on obtient,

$$\delta_{ext} = 9.49 \text{ mm}. \quad (\text{E.4})$$

Soit

$$\delta = \delta_{ext} + \delta_{ciel} = 9.49 \text{ mm} + 15.00 \text{ mm} = 24.49 \text{ mm}. \quad (\text{E.5})$$

BIBLIOGRAPHIE

- P. Coussot. Scaling approach of the convective drying of a porous medium. *Eur. Phys. J. B*, 15(3) :557–566, 2000.
- H. Derluyn. *Salt transport and crystallization in porous limestone : neutron - X-ray imaging and poromechanical modeling*. PhD thesis, ETH Zurich, 2012.
- J. Desarnaud, F. Bertrand, and N. Shahidzadeh-Bonn. Impact of the kinetics of salt crystallization on stone damage during rewetting/drying and humidity cycling. *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME*, 80(2), 2013.
- J. Desarnaud, H. Derluyn, J. Carmeliet, D. Bonn, and N. Shahidzadeh. Metastability limit for the nucleation of nacl crystals in confinement. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(5) :890–895, 2014. PMID : 26274084.
- J. Desarnaud, H. Derluyn, L. Molari, S. de Miranda, V. Cnudde, and N. Shahidzadeh. Drying of salt contaminated porous media : Effect of primary and secondary nucleation. *Journal of Applied Physics*, 118(11) :114901, 2015.
- H. Eloukabi, N. Sghaier, S. Ben Nasrallah, and M. Prat. Experimental study of the effect of sodium chloride on drying of porous media : The crusty–patchy efflorescence transition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 56(1–2) :80 – 93, 2013.
- M. Fortes and M. R. Okos. Changes in physical properties of corn during drying. *Transactions of the ASAE*, 23(4) :1004–1008, 1980.
- G. Grange, R. Landers, and B. Mutaftschiev. Contact angles and free energies at the solid-melt interface of mixed kcl-nacl crystals. *Journal of Crystal Growth*, 49 (2) :343 – 348, 1980.
- E. Haghighi, E. Shahraeeni, P. Lehmann, and D. Or. Evaporation rates across a convective air boundary layer are dominated by diffusion. *Water Resources Research*, 49(3) :1602–1610, 2013.
- T. H. J. Hazlehurst, H. C. Martin, and L. Brewer. The creeping of saturated salt solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 40(4) :439–452, 1935.
- F. Hidri, N. Sghaier, H. Eloukabi, M. Prat, and S. B. Nasrallah. Porous medium coffee ring effect and other factors affecting the first crystallisation time of sodium chloride at the surface of a drying porous medium. *Physics of Fluids*, 25(12) : 127101, 2013.
- R. Hird and M. Bolton. Upward migration of sodium chloride by crystallization on non-porous surfaces. *Philosophical Magazine*, 94(1) :78–91, 2014.

- H. P. Huinink, L. Pel, and M. A. J. Michels. How ions distribute in a drying porous medium : A simple model. *Physics of Fluids*, 14(4) :1389–1395, 2002.
- J.-H. Kim, J. A. Ochoa, and S. Whitaker. Diffusion in anisotropic porous media. *Transport in Porous Media*, 2(4) :327–356, 1987.
- M. Kohout, Z. Grof, and F. Štěpánek. Pore-scale modelling and tomographic visualisation of drying in granular media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(1) :342 – 351, 2006.
- F. S. Madkour and M. K. Khallaf. Degradation processes of egyptian faience tiles in the step pyramid at saqqara. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 68(0) :63 – 76, 2012. AicE-Bs 2012 Cairo (Asia Pacific International Conference on Environment-Behaviour Studies), Mercure Le Sphinx Cairo Hotel, Giza, Egypt, 31 October - 2 November 2012.
- F. Mouhoubi. Cristallisation de sel et dégradation de matériaux poreux. Master’s thesis, Université Paul Sabatier, 2014.
- G. E. Mueller. Prediction of radial porosity distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. *Chemical Engineering Science*, 46(2) :706 – 708, 1991.
- G. E. Mueller. Radial porosity in packed beds of spheres. *Powder Technology*, 203(3) :626 – 633, 2010.
- G. E. Mueller. A simple method for determining sphere packed bed radial porosity. *Powder Technology*, 229(0) :90 – 96, 2012.
- A. Naillon. Étude expérimentale et numérique de l’évaporation d’une solution saline dans un dispositif microfluidique. Master’s thesis, 7 2013.
- A. Naillon, P. Duru, M. Marcoux, and M. Prat. Evaporation with sodium chloride crystallization in a capillary tube. *Journal of Crystal Growth*, 422 :52 – 61, 2015.
- D. Or, P. Lehmann, E. Shahræeni, and N. Shokri. Advances in soil evaporation physics—a review. *Vadose Zone Journal*, 12(4), 2013.
- Organisation Internationale de Métrologie Légale. The scale of relative humidity of air certified against saturated salt solutions. International recommendation, OIML, 1996.
- P. I. O’Toole and T. S. Hudson. New high-density packings of similarly sized binary spheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(39) :19037–19040, 2011.
- S. Patankar. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Series in computational methods in mechanics and thermal sciences. Taylor & Francis, 1980.
- Y. Peysson, B. Bazin, C. Magnier, E. Kohler, and S. Youssef. Permeability alteration due to salt precipitation driven by drying in the context of {CO₂} injection. *Energy Procedia*, 4 :4387 – 4394, 2011. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.

- C. Rodriguez-Navarro and E. Doehne. Salt weathering : influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24(3) :191–209, 1999.
- J. Ruste. Microscopie électronique à balayage principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie*, TIB387DUO.(p865), 2013.
- E.-U. Schlünder. On the mechanism of the constant drying rate period and its relevance to diffusion controlled catalytic gas phase reactions. *Chemical Engineering Science*, 43(10) :2685 – 2688, 1988.
- N. Sghaier and M. Prat. Effect of efflorescence formation on drying kinetics of porous media. *Transport in Porous Media*, 80(3) :441–454, 2009.
- N. Sghaier, M. Prat, and S. Nasrallah. On ions transport during drying in a porous medium. *Transport in Porous Media*, 67(2) :243–274, 2007.
- N. Shahidzadeh-Bonn, J. Desarnaud, F. m. c. Bertrand, X. Chateau, and D. Bonn. Damage in porous media due to salt crystallization. *Phys. Rev. E*, 81 :066110, Jun 2010.
- M. Suzuki and S. Maeda. On the mechanism of drying of granular beds. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1(1) :26–31, 1968.
- C. Thiery. Tomographie à rayons x. *Techniques de l'ingénieur CND : méthodes globales et volumiques*, TIB585DUO.(p950), 2013.
- W. J. P. van Enkevort and J. H. Los. On the creeping of saturated salt solutions. *Crystal Growth & Design*, 13(5) :1838–1848, 2013.
- S. Veran-Tissoires. *Sur le phénomène de cristallisation discrète à la surface ou à l'intérieur d'un milieu poreux*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2011.
- S. Veran-Tissoires and M. Prat. Evaporation of a sodium chloride solution from a saturated porous medium with efflorescence formation. *Journal of Fluid Mechanics*, 749 :701–749, 6 2014.
- S. Veran-Tissoires, M. Marcoux, and M. Prat. Salt crystallisation at the surface of a heterogeneous porous medium. *EPL*, 98(3) :34005, 2012a.
- S. Veran-Tissoires, M. Marcoux, and M. Prat. Discrete salt crystallization at the surface of a porous medium. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :054502, Feb 2012b.
- H.-J. Vogel, H. Hoffmann, A. Leopold, and K. Roth. Studies of crack dynamics in clay soil : Ii. a physically based model for crack formation. *Geoderma*, 125(3–4) : 213 – 223, 2005.
- E. R. Washburn. The creeping of solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 31 (8) :1246–1248, 1926.

- D. Wildenschild, M. L. Rivers, M. L. Porter, G. C. Iltis, R. T. Armstrong, and Y. Davit. Using synchrotron-based x-ray microtomography and functional contrast agents in environmental applications. In S. H. Anderson and J. W. Hopmans, editors, *Soil-Water-Root Processes : Advances in Tomography and Imaging*, number 61, pages 1–22. The Soil Science Society of America, Inc., Madison, WI, 2013.