



HAL
open science

Étude de la porosité par méthode thermique

Nicolas Dujardin, Thouraya Salem, Vincent Feuillet, Magali Fois, Laurent Ibos

► **To cite this version:**

Nicolas Dujardin, Thouraya Salem, Vincent Feuillet, Magali Fois, Laurent Ibos. Étude de la porosité par méthode thermique. Congrès Français de Thermique, SFT 2018, May 2018, Pau, France. hal-04281750

HAL Id: hal-04281750

<https://hal.u-pec.fr/hal-04281750>

Submitted on 13 Nov 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.

Etude de la porosité par méthode thermique

Nicolas DUJARDIN^{1*}, Thouraya SALEM¹, Vincent FEUILLET¹, Magali FOIS¹, Laurent IBOS¹

¹CERTES, OSU-Efluve, Université Paris-Est, 94010 Cedex

* (auteur correspondant : nicolas.dujardin@u-pec.fr)

Résumé - Dans cette étude, nous poursuivons le développement d'un modèle permettant de remonter à la distribution de la taille de pores au sein d'un matériau à partir des variations de la conductivité thermique en fonction de la pression. Nous montrons que ce modèle est applicable aux matériaux faiblement poreux, que les prolongations de ce modèle permettent de discrétiser plus finement une distribution de taille de pores lorsque celle-ci est unimodale et qu'il est possible de s'affranchir du taux de porosité global pour étudier la distribution de taille de pores. Ces extensions du modèle ont été appliquées avec succès sur des matériaux composites à base de fibres végétales et sur des ciments.

Nomenclature

C	constante liée au gaz (Pa.m.K ⁻¹)	ε	fraction volumique de pores
T	température (K)	Indices et exposants	
P	pression (Pa)	<i>air</i>	air
d	diamètre des pores (m)	<i>atm</i>	pression atmosphérique
Symboles grecs		<i>Psec</i>	pression secondaire (vide)
λ	conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	<i>norm</i>	normalisée
β	fraction de la phase solide	S	solide
α	fraction de la phase fluide	i	i ^{ème} phase fluide

1. Introduction

La porosité peut être mesurée par un nombre important de techniques, destructives ou non destructives. En plus de ces méthodes conventionnelles, les méthodes thermiques constituent une approche alternative à la caractérisation de la porosité. Ces dernières années, la caractérisation des propriétés thermophysiques a été utilisée pour étudier la porosité sur une large gamme de matériaux, en particulier pour des applications isolantes (panneaux isolants sous vide, parois de bâtiments).

Dans cette étude, nous nous intéressons à la distribution de la taille des pores au sein de différents matériaux (composites à base de fibres végétales et ciments). Pour cela, nous étudions les variations de la conductivité thermique de ces matériaux, obtenue par méthode périodique [1], en fonction de la pression. Cette variation est liée à l'effet Knudsen qui relie, pour un matériau poreux, la conductivité thermique à la taille des pores. Cette technique présente l'avantage de prendre en considération le matériau dans toute son épaisseur, d'être applicable aux matériaux fragiles et d'être sensible à la taille des pores et non aux seuls orifices d'accès.

2. Modélisation de la conductivité thermique

2.1. Conductivité thermique de l'air : l'effet Knudsen

Un matériau poreux est composé d'air dont la conductivité thermique effective dépend à la fois de sa pression et de la taille des pores dans lequel il est contenu. En conséquence, la taille des pores est un paramètre important dans l'équation de la conductivité thermique de l'air qui est confinée dans un pore. La variation de la conductivité thermique de l'air en fonction de la pression est régie par l'effet Knudsen, selon lequel :

$$\lambda_{air} = \frac{\lambda_{air,atm}}{1 + C\left(\frac{T}{Pd}\right)} \quad (1)$$

où $\lambda_{air,atm} = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $C = 2,5.10^{-7} \text{ mbar.m.K}^{-1}$, d : diamètre équivalent de pores.

La figure 1 montre la variation de la conductivité thermique d'un matériau poreux en fonction de la pression pour différentes tailles de pores. Elle montre clairement que la conductivité thermique de l'air dépend fortement de la taille des pores sur cette gamme de pression. En particulier, les pores les plus petits sont les plus isolants.

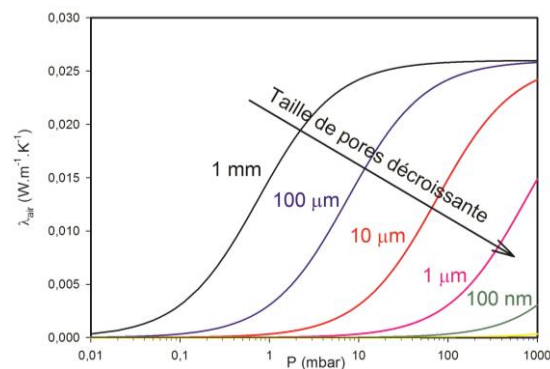


Figure 1 : Conductivité thermique de l'air en fonction de la pression pour différentes tailles de pores (à 300 K)

2.2. Conductivité thermique des milieux hétérogènes

La modélisation de la conductivité thermique sur laquelle cette étude est basée a été décrite par Félix et al. [2]. Cette approche consiste à considérer un milieu hétérogène de porosité $\varepsilon_{air} = 1 - \varepsilon_S$ dont la phase solide a une conductivité λ_S et dont la phase fluide est de l'air de conductivité λ_{air} . Une fraction β de la phase solide et α de la phase fluide sont considérées dans un modèle purement parallèle, de conductivité thermique équivalente λ_1 . Les fractions restantes $(1-\beta)$ et $(1-\alpha)$ sont également mises en parallèle (conductivité équivalente λ_2). La mise en série de λ_1 et λ_2 mène à l'équation 2 qui donne l'expression de la conductivité thermique équivalente du milieu à une phase solide et N phases fluides.

$$\lambda = \frac{1}{\frac{\beta\varepsilon_s + \alpha(1-\varepsilon_s)}{\lambda_1} + \frac{(1-\beta)\varepsilon_s + (1-\alpha)(1-\varepsilon_s)}{\lambda_2}}$$

(2)

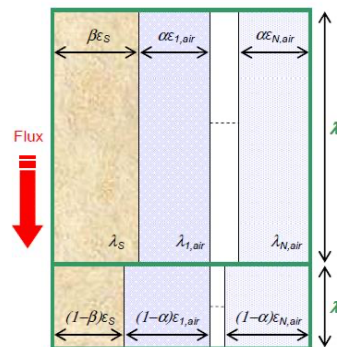


Figure 2 : Schéma du modèle série/parallèle à $N+1$ phases (reproduit d'après [2])

2.3. Extensions du modèle

2.3.1. Distribution unimodale

Dans l'équation (2), les conductivités λ_1 et λ_2 sont calculées en faisant intervenir une distribution discrète des $\lambda_{i,air}$:

$$\lambda_1 = \frac{\beta\varepsilon_s\lambda_s + \alpha\sum_{i=1}^N \varepsilon_{i,air}\lambda_{i,air}}{\beta\varepsilon_s + \alpha(1-\varepsilon_s)} \quad \text{et} \quad \lambda_2 = \frac{(1-\beta)\varepsilon_s\lambda_s + (1-\alpha)\sum_{i=1}^N \varepsilon_{i,air}\lambda_{i,air}}{(1-\beta)\varepsilon_s + (1-\alpha)(1-\varepsilon_s)} \quad (3)$$

Cette approche suppose la connaissance a priori des différentes tailles de pores $d_{i,air}$ caractérisant le matériau pour le calcul des conductivités $\lambda_{i,air}$ à partir de l'équation (1). Or le matériau étudié peut dans certains cas présenter un comportement unimodal, c'est-à-dire qu'il présente une taille de pore majoritaire autour de laquelle se distribue l'ensemble des porosités du matériau. Dans ce cas, une loi normale est proposée permettant d'exprimer la fraction volumique ε en fonction de la taille de pore d sous la forme :

$$\varepsilon(d) = \Delta d \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-0.5\left[\frac{(d-d_{moy})}{\sigma}\right]^2\right\} \varepsilon_{air} \quad (4)$$

où Δd est le pas de discrétisation de la porosité, σ l'écart-type de la loi normale, d_{moy} la taille de pore moyenne de la loi normale et ε_{air} le taux global de porosité. Cette approche permet pour les échantillons concernés d'obtenir une distribution plus fine de la taille des pores.

2.3.2. Normalisation

Le modèle, tel qu'il existe actuellement, permet d'identifier la répartition des tailles de pores en minimisant l'écart quadratique entre les mesures et le modèle de conductivité thermique, en supposant connu le taux global de porosité. La connaissance de ce dernier est déterminante car les valeurs de conductivité thermique dépendent de ce taux de porosité global, comme en atteste la figure 3.

En pratique, le taux de porosité n'est pas toujours connu et, lorsqu'il l'est, est dépendant de la méthode utilisée [3]. Afin de s'affranchir de cette donnée initiale, nous proposons de normaliser les valeurs de conductivité thermique entre 0 et 1 :

$$\lambda_{norm} = \frac{\lambda_P - \lambda_{P_{sec}}}{\lambda_{P_{atm}} - \lambda_{P_{sec}}} \quad (5)$$

De cette façon, comme le montre la figure 4, les courbes de conductivité thermique en fonction de la pression se superposent quel que soit le taux global de porosité.

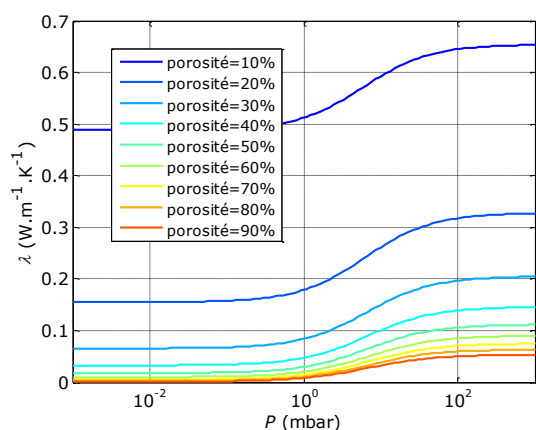


Figure 3 : Variation de la conductivité thermique de l'air en fonction de la pression pour différents taux de porosité global ($d = 10 \mu m$)

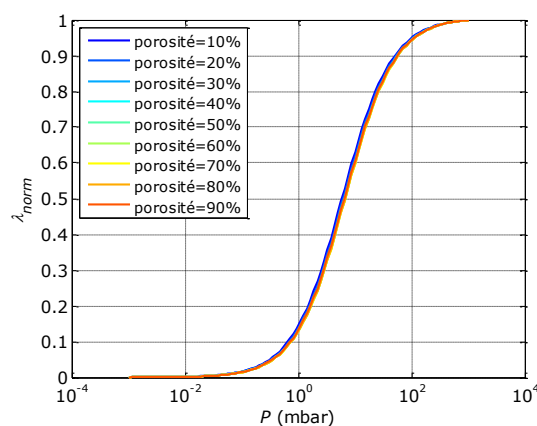


Figure 4 : Conductivité normalisée en fonction de la pression pour différents taux de porosité

3. Matériaux étudiés

3.1. Composites à base de fibres végétales

Quatre composites fibres de lin / résine epoxy ont été formés par autoclave. Les fibres du premier n'ont subi aucun traitement chimique. Les autres ont subi respectivement : un lessivage (attaque à NaOH faiblement concentré), un blanchiment (attaque au H_2O_2) ou une mercerisation (attaque à NaOH fortement concentré). Ces composites présentent une porosité comprise entre 10 et 20 %.

3.2. Béton à matrice cimentaire

Deux types de bétons ont été étudiés : le béton le plus classique, nommé CEM I ou ciment Portland et un béton fibré à ultra hautes performances, nommé BFUP. Le rapport eau/ciment (E/C) est égal à 0,5 pour le CEM I et 0,24 pour le BFUP. Le CEM I et le BFUP ont une porosité respectivement de 30 % et 4 %. Avant caractérisation à la DICO, les échantillons ont été séchés sous vide secondaire pendant 15 jours.

4. Méthodes de mesure de la conductivité thermique

La méthode DICO (Diffusivité, CONductivité) a été développée au CERTES. Elle permet l'estimation simultanée de la conductivité et de la diffusivité thermique d'un échantillon par une méthode périodique [1]. Cette méthode fournit également les incertitudes statistiques de ces deux paramètres [4]. Un système de pompes à vide et de microfuites permet de faire

varier la pression entre le vide secondaire et la pression atmosphérique. Cette gamme de pression permet de remonter à des tailles de pores allant de 100 nm à 1 mm.

5. Résultats et discussion

5.1. Cas des composites à base de fibres végétales

La figure 5 montre les variations de la conductivité thermique estimée et mesurée en fonction de la pression pour un composite à base de fibres végétales. Le calage du modèle aux mesures est réalisé par minimisation du critère de l'équation (6) à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt [5] :

$$S = \sum_{j=1}^J [\lambda_{mes}^j - \lambda_{est}^j(p)]^2 \quad (6)$$

où λ_{mes} sont les conductivités mesurées, λ_{est} les conductivités estimées calculées à l'aide du modèle, J le nombre de données expérimentales et p le vecteur des paramètres à estimer. Dans le cas du modèle des équations (2) et (3), les paramètres du vecteur p sont : α , β , λ_s et les fractions volumiques $\varepsilon_{i,air}$. Dans le cas de l'application de la loi normale de l'équation (4), ces paramètres sont : α , β , λ_s , d_{moy} et σ .

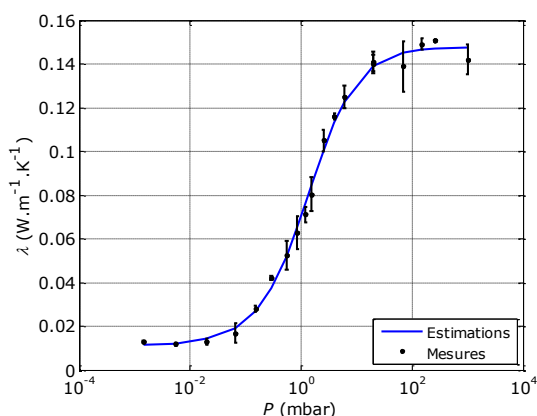


Figure 5 : Comparaison des conductivités thermiques mesurée et estimée du composite blanchi

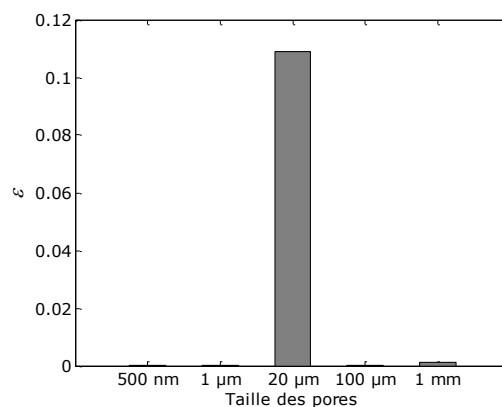


Figure 6 : Estimation de la distribution de taille de pores à partir du modèle série-parallèle

La variation de la conductivité thermique est importante (une décade), montrant la nature poreuse du matériau. Pour ajuster la courbe expérimentale, nous avons utilisé le modèle série-parallèle développé par Félix pour des matériaux très poreux ($\sim 90\%$) [2]. Il apparaît que ce modèle ajuste parfaitement la courbe expérimentale et peut donc être transposé aux matériaux faiblement poreux (10-20%). Ce modèle donne accès à la distribution de la taille des pores au sein de ce composite. Il indique clairement une seule classe de taille de pores, environ 20 μm (figure 6), ce qui est cohérent avec la nature de ce matériau [6].

L'analyse ne faisant apparaître qu'une seule taille de pores – contribution unimodale –, nous pouvons affiner la distribution de tailles de pores autour de cette valeur moyenne en utilisant le modèle de la loi normale (figure 7). Dans ce cas, la taille de pores moyenne pour l'échantillon blanchi est estimée à 29 μm avec un écart-type de 66 μm .

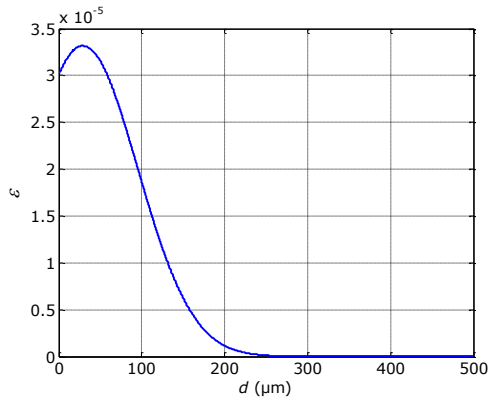


Figure 7 : Fraction volumique en fonction de la taille de pores par loi normale pour le composite blanchi à partir du modèle série-parallèle

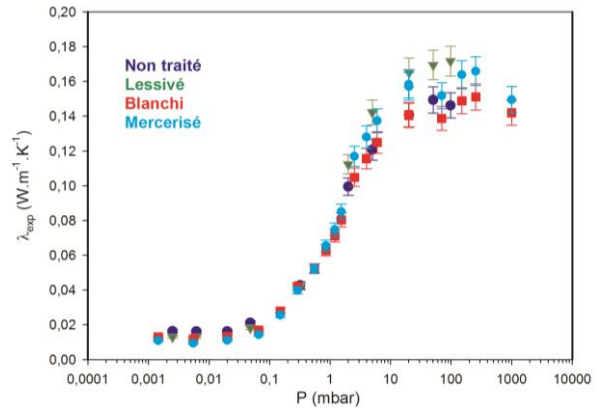


Figure 8 : Conductivité thermique en fonction de la pression pour chaque composite

La figure 8 montre les variations de la conductivité thermique de composites à base de fibres végétales traitées chimiquement. Quel que soit le traitement chimique, les conductivités thermiques de chaque composite se superposent sur presque toute la gamme de pression.

	<i>Non traité</i>	<i>Lessivé</i>	<i>Blanchi</i>	<i>Mercerisé</i>
$d_{\text{moy}} (\mu\text{m})$	54	51	29	56
$\sigma (\mu\text{m})$	35	32	66	25

Tableau 1 : Taille de pores moyenne et écart-type obtenus par la loi normale pour les composites lin/epoxy

Le modèle de la loi normale a été appliqué pour chacun des composites. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1. Ils montrent que les tailles de pores moyennes sont du même ordre de grandeur. Cette taille est légèrement inférieure pour l'échantillon blanchi. L'échantillon mercerisé présente la distribution de tailles de pores la plus fine.

5.2. Cas des bétons à matrices cimentaires

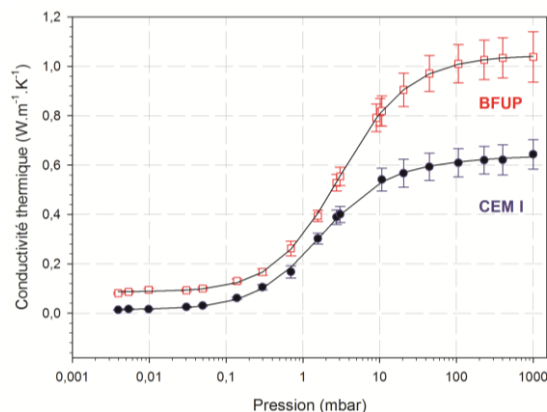


Figure 9 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour deux bétons à matrice cimentaire : CEM I, BFUP. (ajustement avec le modèle série/parallèle)

La figure 9 montre la variation de la conductivité thermique de chacun des bétons en fonction de la pression ainsi que l'ajustement au modèle série-parallèle. Ce dernier permet une bonne représentation des données dans les deux cas.

Les figures 10 et 11 montrent la répartition des tailles de pores pour chacun de ces matériaux. Ces résultats montrent que le BFUP (figure 10) présente une contribution unimodale autour de quelques microns ($\sim 20 \mu\text{m}$). La modélisation par la loi normale donne une taille moyenne de $16 \mu\text{m}$ avec un écart-type de $0,3 \mu\text{m}$. En revanche, le CEM I (figure 11) présente deux tailles de pores distinctes, une vers $20 \mu\text{m}$ et une autre, plus petite, vers 500 nm . Cette dernière contribution est visible sur la courbe expérimentale puisqu'à l'approche de la pression atmosphérique, la conductivité thermique du CEM I continue d'augmenter alors que celle-ci se stabilise davantage pour le BFUP. Or, sur cette gamme de pression, ce sont les petits pores ($\sim 100 \text{ nm}$) qui influent sur la conductivité (figure 1).

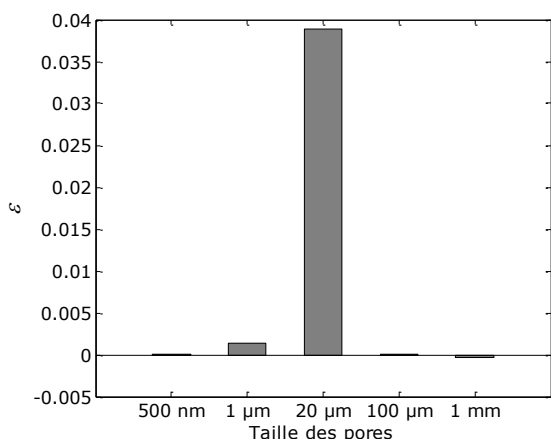


Figure 10 : Estimation de la distribution de taille de pores au sein du BFUP à partir du modèle série-parallèle

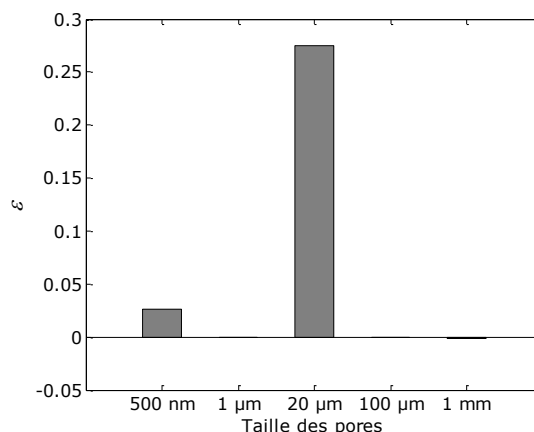


Figure 11 : Estimation de la distribution de taille de pores au sein du CEM I à partir du modèle série-parallèle

Les ciments présentent trois catégories de pores. Les pores les plus larges sont les bulles d'air allant de quelques microns au millimètre. Les pores intermédiaires sont les pores capillaires qui s'étendent généralement de 10 nm à quelques microns. Les pores les plus fins sont les pores internes aux hydrates. Ils sont de taille nanométrique [7].

Expérimentalement, nous observons que les deux bétons présentent une classe de pores similaire d'environ $20 \mu\text{m}$. Ces pores pourraient donc correspondre à la première catégorie. Elle est prédominante, contrairement à ce qui est généralement observé par porosimétrie au mercure mais conforme à d'autres techniques comme la microscopie quantitative [8]. Par ailleurs, le CEM I présente une taille de pores plus fine ($\sim 500 \text{ nm}$), qui n'est pas observée pour le BFUP. Cette classe de pores pourrait correspondre aux pores capillaires. Ces derniers seraient absents du BFUP, ce qui illustre parfaitement le fait que le BFUP est un béton à très faible porosité capillaire [9]. Toutefois, la technique utilisée ne permet pas de discrétiser plus finement autour de quelques nanomètres. Les limitations sont liées à la gamme de taille de pores accessible et aux porosités à la fois de nature différente (capillaire et hydrate) et de tailles voisines.

Afin de s'affranchir du taux global de porosité - qui peut varier par fois du simple au double [3] - il est possible de normaliser la conductivité thermique (figure 12). Le modèle série-parallèle ajuste parfaitement la conductivité normalisée. L'estimation des tailles de pores à partir de ce modèle est donnée figure 13. Une légère augmentation de tailles de pores est observée. L'application de la loi normale donne une taille moyenne de $24 \mu\text{m}$ et un écart-type de $6,8 \mu\text{m}$.

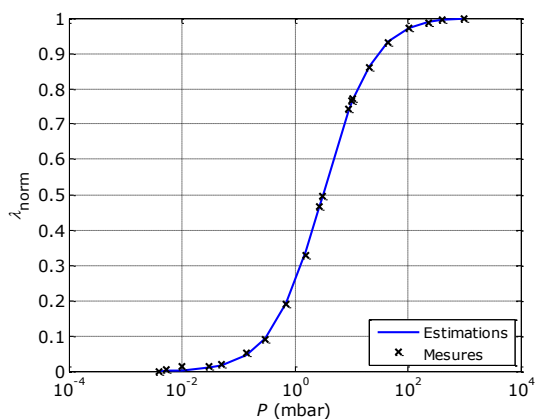


Figure 12 : Comparaison des conductivités thermiques normalisées mesurée et estimée pour le BFUP

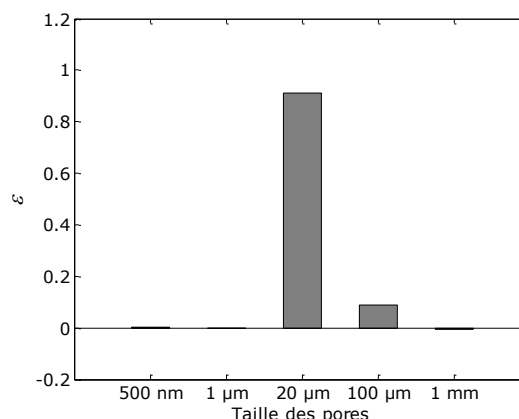


Figure 13 : Estimation de la distribution de taille de pores au sein du BFUP à partir du modèle série-parallèle normalisé

6. Conclusion

La transposition du modèle des matériaux fortement poreux aux matériaux faiblement poreux est réalisée. Lorsque le matériau ne présente qu'une classe de pores, il est possible de discrétiser plus finement via une loi normale. Lorsque le taux global de porosité n'est pas connu, il est possible d'étudier la distribution de taille de pores en normalisant la conductivité thermique afin de s'affranchir de cette donnée. Dans ce cas, les valeurs déterminées sont légèrement supérieures. Ces modifications au modèle ont permis de montrer que les composites à base de fibres végétales possèdent une seule classe de pores (30-60 μm). Celle-ci n'est que peu affectée par les traitements chimiques. Par ailleurs, ce modèle appliqué aux ciments a montré que d'une part, ces derniers possèdent une macroporosité ($\sim 20 \mu\text{m}$) souvent sous-estimée, et que, d'autre part, la technique utilisée est sensible aux pores capillaires ($\sim 100 \text{ nm}$) mais qu'il est délicat d'estimer plus finement cette classe de pores.

Références

- [1] A. Boudenne, L. Ibos, E. Gehin, Y. Candau, A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37-1 (2004), 132-139.
- [2] V. Félix, Y. Jannot, A. Degiovanni, A thermal porosimetry method to estimate pore size distribution in highly porous insulating materials, *Review of scientific Instruments* 83 (2012), 054903
- [3] T. Tracz, Open porosity of cement pastes and their gas permeability, *Bul. Pol. Ac. Tech.*, 64-4 (2016), 775-783.
- [4] A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, Analysis of uncertainties in thermophysical parameters of materials obtained from a periodic method, *Meas. Sci. Technol.*, 17 (2006), 1870-1876.
- [5] D. W. Marquardt, An algorithm for the least squares estimation of non linear parameters, *SIAM Journal*, 1 (1963), 431-441
- [6] K. Charlet, C. Morvan, J. Brérad, J.P. Jernot, M. Gomina. Etude morphologique d'un composite naturel La fibre de lin, *Revue des composites et des matériaux avancés*, 16-1 (2006), 11-24
- [7] A.C.A. Muller, Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ^1H NMR, Thèse, Lausanne, (2009)
- [8] J.D. Birchall, A.J. Howard, K. Kendall, Flexural strength and porosity of cements, *Nature*, 289 (1981), 388-390
- [9] Association Française de Génie Civil, Bétons Fibrés à Ultra-Hautes Performances, (2002), 155