

METHODOLOGIE ET METHODES

EXPERIMENTALES

2.1. Introduction

Le but de cette thèse est d'évaluer les possibilités des géopolymères, comme matériau de construction des puits de pétrole. Avant une éventuelle application, les géopolymères doivent répondre à un certain nombre de critères, dont une liste non exhaustive est décrite ci-dessous :

- Tout d'abord, une fluidité importante des géopolymères frais est requise. En effet, le matériau frais doit pouvoir être pompé sur toute la longueur du puits, c'est-à-dire sur plusieurs kilomètres. La viscosité du géopolymère frais doit rester inférieure à 500 mPa.s pendant la mise en place.
- Ensuite, le géopolymère pompé doit respecter une fenêtre de prise (3 à 7 h) dans les conditions extrêmes du puits (température de 60 à 200°C - pression de 100 à 1000 bar). Cette fenêtre de prise est déterminée par le temps nécessaire à la mise en place du matériau frais, le temps de prise ne devant pas être trop rapide. Mais, les coûts de forage étant très importants, et toute opération étant à l'arrêt durant la prise, pour minimiser les coûts le temps de prise ne doit pas être trop long.
- Enfin, le géopolymère pris doit répondre à plusieurs critères mécaniques, comme la résistance à la compression ($\sigma \geq 10$ MPa), et une faible perméabilité ($k \leq 10^{-18}$ m² ou 10⁻³ mD).
- Ces caractéristiques ne doivent pas être altérées au cours du temps. Une bonne résistance chimique en milieu agressif (milieu acide CO₂, aquifères salins...) est donc également requise.

Tous ces critères fluctuent selon le type le type de puits et sa localisation. Chaque géopolymère doit avoir une formulation sur mesure en fonction de l'environnement

du puits. Comme nous l'avons observé précédemment dans la partie bibliographique, la réaction de géopolymérisation et la structure chimique des géopolymères restent encore mal connues. Ces connaissances générales sur les géopolymères sont à développer.

Le premier aspect contraignant des géopolymères est leur viscosité élevée. Les géopolymères frais sont des suspensions viscoélastiques d'une source d'alumine dans une solution de silicate alcaline. La viscosité des solutions de silicate peut s'avérer être une limite pour l'application visée. De plus, la composition chimique de ces solutions va impacter non seulement les caractéristiques physiques des géopolymères, mais aussi la réaction de géopolymérisation. Un chapitre est donc consacré à l'étude des solutions de silicate *i.e.* à leurs caractérisations aussi bien chimique que physique, le but étant de comprendre quels sont les phénomènes responsables des viscosités élevées des solutions de silicate alcalines.

Le chapitre suivant s'intéresse à la viscosité des géopolymères frais, mais aussi à l'évolution de cette viscosité aux premiers instants de la géopolymérisation, en fonction des différents paramètres de formulation et de la température.

Le dernier axe d'étude de cette thèse porte sur le suivi cinétique de la géopolymérisation par une méthode chimique et une autre mécanique. Le but étant de déterminer les paramètres et phénomènes gouvernant la cinétique de géopolymérisation. Une première étape de ce travail a donc été de développer des techniques de caractérisations de la cinétique.

Ce chapitre décrit la méthodologie de recherche et les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse.

2.2. Matériaux bruts et protocole de préparation

L'un des atouts majeurs des géopolymères est leur facilité de synthèse. La synthèse d'un géopolymère se limite au malaxage d'une argile calcinée avec une solution alcaline. Cette facilité de synthèse entraîne une diversité des sources et des protocoles de préparation, rendant toute analyse comparative difficile. Le choix des matériaux utilisés, et la description du protocole de préparation sont donc importants.

Notre étude tente de comprendre divers phénomènes physico-chimiques pouvant être sensibles aux compositions des matériaux utilisés. Le choix pour cette thèse s'est donc porté vers des matériaux purs et bien caractérisés.

2.2.1. Source d'alumine : métakaolin

Comme source d'alumine, le métakaolin offre une source d'aluminium à la stœchiométrie proche de $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ et exempte d'alcalins et d'alcalino-terreux (par opposition aux cendres volantes ou au laitiers par exemple). L'utilisation de métakaolin permet ainsi une analyse plus simple du mécanisme de géopolymérisation et de l'impact des éléments alcalins sur celui-ci.

Le métakaolin est obtenu par calcination de la kaolinite. La kaolinite utilisée dans cette thèse est fournie par Merck (réf. 104440). Sa composition chimique, déterminée par spectroscopie de fluorescence X, est détaillée dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Composition chimique de la kaolinite déterminée par spectroscopie de fluorescence X

Composants	Fraction massique (% m/m)
Al	19,60
Si	20,37
Na	Non significatif
Mg	0,06
P	0,04
S	0,02
K	1,27
Ca	0,05
Ti	0,34
V	> 0,01
Cr	Non significatif
Rb	0,01
Mn	Non significatif
Fe	0,5
Ni	Non significatif
Zn	Non significatif
Sr	Non significatif
Zr	0,01
Ba	0,02
Ce	Non significatif

Le métakaolin obtenu par calcination de la kaolinite a pour formule chimique $2,004 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Le protocole de cette calcination peut entraîner différentes propriétés pour le métakaolin⁴⁹, comme des différences de coordinations entre atomes d'aluminium et

de silicium, des variations de surfaces spécifiques ou de distribution en taille de particules. Ainsi, le protocole de calcination de la kaolinite est le suivant : 24 h à 850°C, puis le métakaolin obtenu est préservé au sec jusqu'à la préparation du géopolymère frais. La surface BET (Brunauer-Emmett-Teller) du métakaolin, déterminée par adsorption d'azote sur un T185, est de 10,2 m².g⁻¹. La distribution des particules de métakaolin en volume et en nombre est présentée dans la figure 2.1.

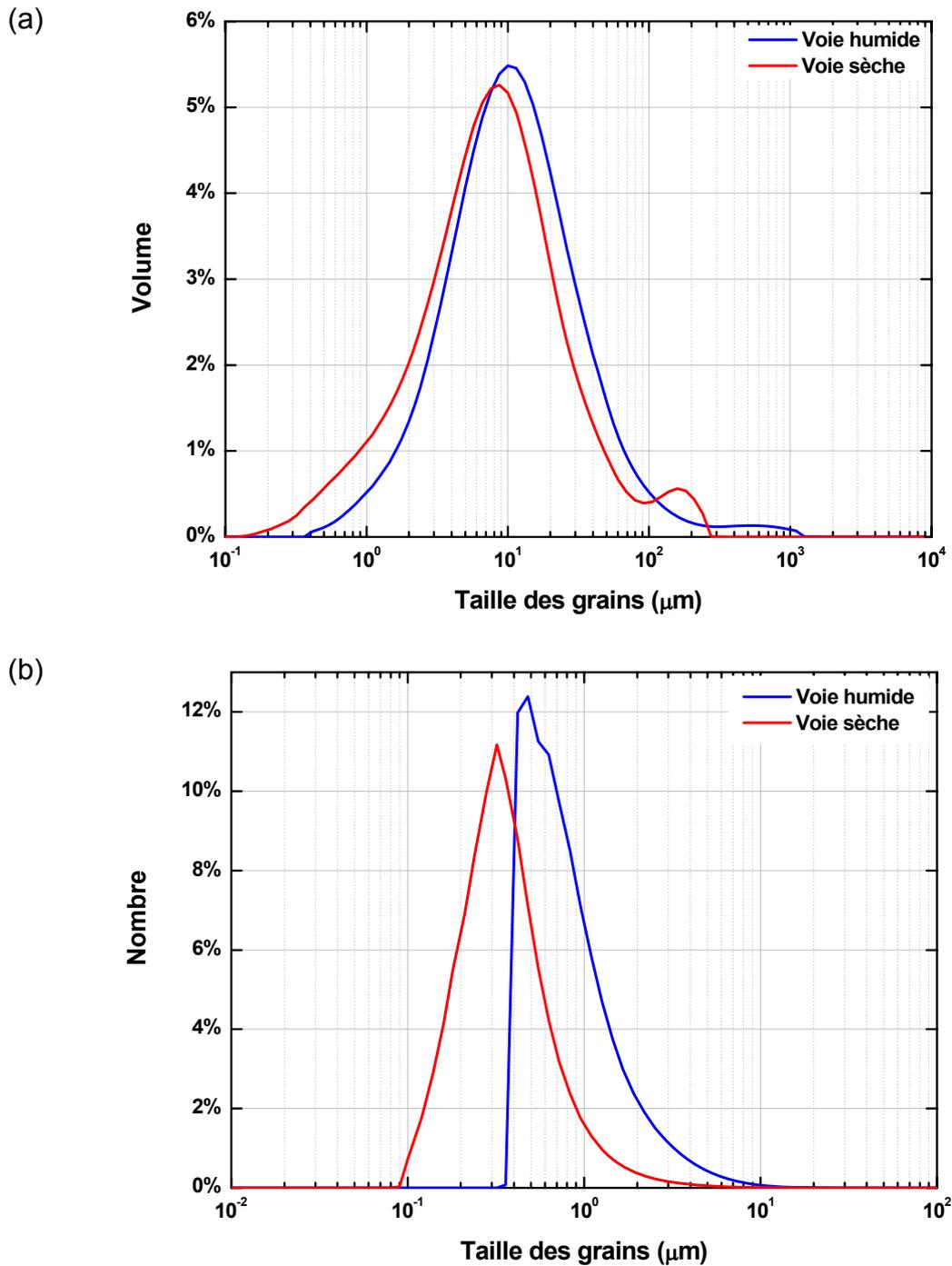


Figure 2.1 : Distribution des particules de métakaolin par granulométrie par voie humide et sèche en volume (a) et en nombre (b)

La distribution des particules de métakaolin a été déterminée par granulométrie à diffraction laser de deux manières différentes :

- voie sèche permettant de caractériser des poudres dont on ne détruit pas l'agrégation initiale

- voie humide permettant de caractériser des poudres dont on détruit l'agrégation initiale si elle existe par ultrasons.

Le diamètre médian ($d_{0,5}$) des particules par granulométrie par voie humide est de 11 μm en volume et de 0,76 μm en nombre, contre 8 μm en volume et de 0,36 μm en nombre par granulométrie par voie sèche.

La figure 2.2 représente les spectres RMN MAS ^{27}Al et RMN MAS ^{29}Si du métakaolin. Pour notre étude, il est important de connaître la spéciation des atomes d'aluminium du métakaolin. En effet, dans nos formulations, le métakaolin constitue l'unique source d'aluminium des géopolymères étudiés dans cette thèse. Cette spéciation des atomes d'aluminium sera particulièrement étudiée dans un chapitre ultérieur. Comme nous le verrons plus tard, il est difficile de préciser la spéciation des atomes de silicium du métakaolin par RMN du ^{29}Si .

La figure 2.3 représente les diffractogrammes aux rayons X de la kaolinite Merck, et du métakaolin. Le métakaolin est globalement amorphe, avec quelques résidus cristallins de kaolinite responsable des pics de diffractions observables sur le spectre du métakaolin.

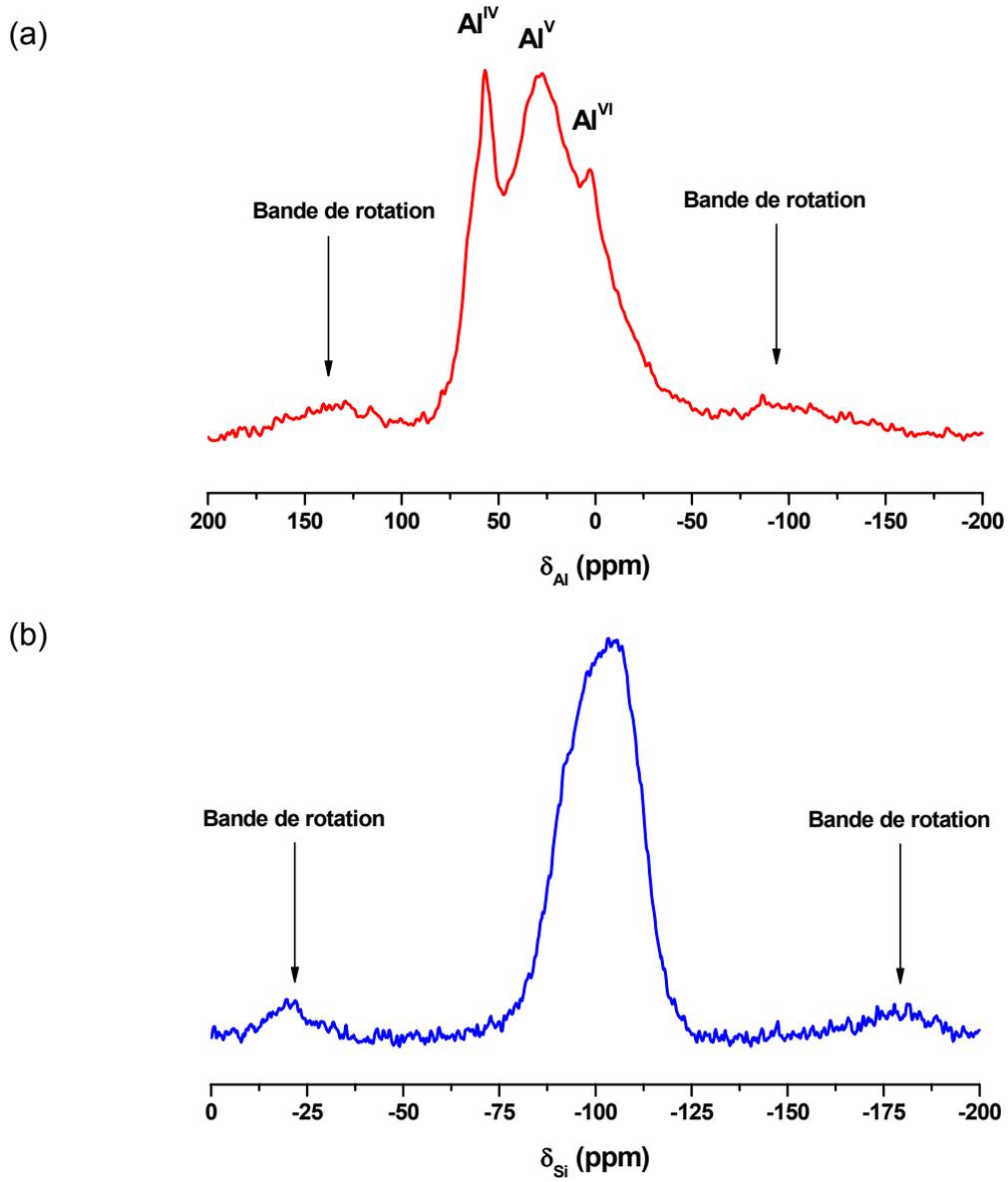


Figure 2.2 : Spectres RMN MAS ^{27}Al (a) et RMN MAS ^{29}Si (b) du métakaolin

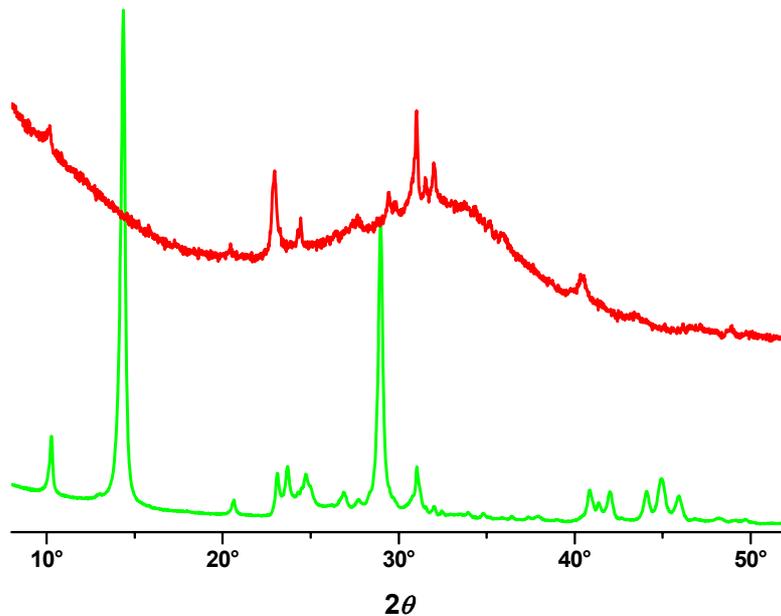


Figure 2.3 : Diffractogrammes aux rayons X de la kaolinite Merck (vert) et du métakaolin après traitement thermique (rouge)

2.2.2. Solutions de silicate alcalines

Les solutions de silicate alcalines sont, elles aussi, synthétisées à partir de matériaux purs provenant du commerce. Ainsi, le gel de silice Davisil[®], Grade 636 de Sigma Aldrich a été choisi comme source de silice. Le choix s'est porté sur ce gel, pour deux raisons. Tout d'abord sa pureté : il est composé de SiO₂ à plus de 99%. Ensuite, la taille importante des particules 250-500 μm rend la silice non pulvérulente, donc sans risque lors de sa manipulation. Les solutions de silicate alcalines sont issues de la dissolution de ce gel de silice dans une solution alcaline, préparée à partir d'eau distillée et de soude ou de potasse de chez Merck. Pour cela, la silice est dissoute dans une solution d'hydroxyde alcalin. La solution de silicate alcaline est laissée sous agitation pendant 24 h, afin de s'assurer que la silice soit bien dissoute et que l'équilibre chimique entre les espèces silicatées soit atteint. Cette étape se déroule dans un récipient hermétique afin d'éviter l'évaporation de l'eau et la carbonatation de la solution.

2.2.3. Formulation des géopolymères

Nos géopolymères sont synthétisés à partir de métakaolin gâché avec une solution de silicate alcaline. Afin de caractériser nos formulations, nous utilisons des rapports de formulations A/B correspondant au rapport du nombre de moles de l'espèce A sur

le nombre de moles de l'espèce B. Les solutions de silicate alcalines sont définies par deux rapports de formulations $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ (où M correspond à l'atome alcalin). Le chapitre 3 de cette thèse s'intéresse particulièrement à ces solutions.

Les géopolymères sont définis par trois rapports de formulation Si/Al, Na/Al et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$. Le métakaolin possède une stœchiométrie de $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$, et donc un rapport Si/Al de 1 ; il est donc facile de faire varier la composition des géopolymères par l'utilisation de solutions d'activation de concentrations différentes en silice. La gamme de formulation de géopolymères accessibles est limitée par la gamme de solutions de silicate alcaline. En effet, au-delà d'une certaine concentration en silice fluctuant selon le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ et la nature de l'alcalin, il y a apparition d'hétérogénéités et/ou gélification de ces solutions³⁶.

2.2.4. Protocole de préparation des géopolymères

Le protocole de préparation des géopolymères débute par la préparation de la solution de silicate alcaline $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$. Le métakaolin est ensuite ajouté à la solution de silicate alcaline. La pâte ainsi obtenue est homogénéisée à l'aide d'une spatule, pendant 1 minute. Ensuite, la pâte est malaxée pendant 5 min, à $2000 \text{ tr. min}^{-1}$, à l'aide d'une pale de dimension $l \times h = 3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$, dans un récipient cylindrique de diamètre $\varnothing = 5 \text{ cm}$.

Le malaxage terminé, la pâte est, selon l'expérience, directement étudiée ou mise dans une étuve thermostatée dans un récipient hermétique. Ce mode de cure permet d'éviter l'évaporation de l'eau de gâchage et la carbonatation du géopolymère.

2.3. Techniques expérimentales

Les différentes études présentées dans cette thèse ont nécessité l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales. Certaines de ces techniques sont courantes dans le domaine d'étude des ciments mortiers. D'autres techniques, moins communes et développées à IFP Énergies nouvelles, feront l'objet d'une présentation plus détaillée. Les différentes techniques sont présentées par ordre d'apparition dans cette thèse, mais peuvent toutefois être utilisées dans différents chapitres.

2.3.1. Rhéologie

La rhéologie est l'étude des déformations et de l'écoulement de fluides ou de matériaux sous l'effet d'une contrainte appliquée. L'importance des propriétés rhéologiques des matériaux de cimentation pour la construction des puits en fait un outil incontournable pour notre étude. Dans cette thèse, la rhéologie est utilisée à différentes étapes et sous différentes conditions. Les contraintes n'étant pas les mêmes, le matériel et le protocole utilisés varient.

2.3.1.1. Rhéologie des solutions de silicate alcaline

Pour les mesures de viscosité des solutions de silicate alcaline, le choix s'est porté sur une géométrie cône plan (Figure 2.4). Une géométrie cône plan est composée d'un plan fixe et d'un cône de symétrie cylindrique tronqué à sa base. La troncature permet d'éviter les frottements du cône sur le plan fixe, le sommet fictif du cône étant en contact avec le plan. Le fluide étudié est situé entre le cône et le plan. α est l'angle entre le cône et le plan. Pour un angle donné θ ($0 \leq \theta \leq \alpha$), la contrainte de cisaillement $\sigma(\theta, r)$ est constante radialement (*i.e.* $\sigma(\theta, r) = \sigma(\theta)$). De plus, pour α petit, la variation de la contrainte de cisaillement dans l'entrefer est négligeable⁵⁰ (*i.e.* $\forall 0 \leq \theta \leq \alpha, \sigma(\theta) = \sigma(\alpha)$). La contrainte de cisaillement dans le fluide peut être considérée comme constante. De plus, le taux de cisaillement global entre le cône et le plan est constant radialement. On se rapproche ainsi des conditions idéales du plan infini. Le plus grand soin doit être apporté à l'alignement horizontal du cône et du plan afin d'avoir un α effectivement constant autour de l'axe de rotation, et faire attention aux effets de bords (sur la surface libre en contact avec l'air). En effet, sur cette surface libre, une grande quantité de matière peut engendrer des contraintes supplémentaires dans le fluide, et au contraire un manque de matière fait baisser la viscosité mesurée.

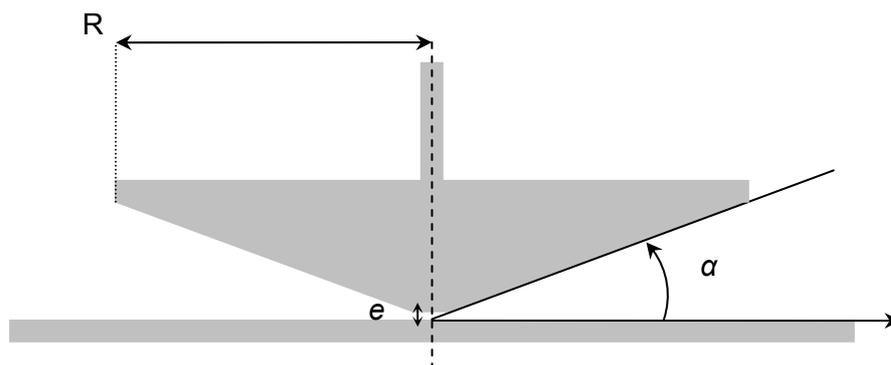


Figure 2.4 : Géométrie cône plan (coupe de profil)

Le rhéomètre utilisé est un AR 2000 de TA Instruments avec une géométrie cône plan en acier inox d'angle $\alpha = 2^\circ$ et d'entrefer $e = 50 \mu\text{m}$. La viscosité des solutions est mesurée en écoulement constant pour des vitesses de cisaillement allant de 1 à 500 s^{-1} et à trois températures 20, 40 et 60°C , contrôlées par un plan pelletier. Une cloche est positionnée au-dessus de la géométrie, afin d'éviter l'évaporation des solutions.

2.3.1.2. Rhéologie des géopolymères frais

Pour les mesures rhéologiques des géopolymères frais, se pose le problème éventuel de la sédimentation des particules solides au cours de la mesure. Afin de prévenir ce phénomène, les mesures rhéologiques des suspensions des géopolymères sont effectuées en utilisant une géométrie hélicoïdale, dont les dimensions sont représentées sur la figure ci-dessous :

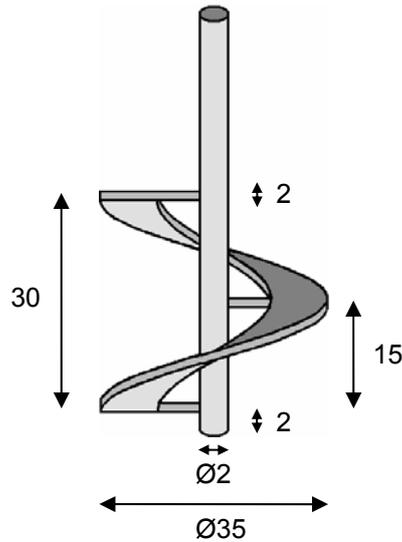


Figure 2.5 : Géométrie hélicoïdale (cotes en mm)

Des études¹ ont montré qu'il était possible d'assimiler une géométrie hélicoïdale dans un cylindre à une géométrie de Couette (*i.e.* cylindres coaxiaux). L'étalonnage permet de déterminer cette géométrie de Couette équivalente de dimensions $R_i = 35$ mm de diamètre intérieur, $R_e = 43$ mm de diamètre extérieur, et $h = 30$ mm d'hauteur. Les mesures sont effectuées sur un rhéomètre Haake RT20, à l'aide de la géométrie hélicoïdale présentée précédemment dans un godet lisse de diamètre de 43 mm. Le système est calibré à l'aide d'huiles d'étalonnage, afin de déterminer la géométrie Couette équivalente.

2.3.2. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique d'analyse chimique et structurale non destructive.

2.3.2.1. Principe général de la RMN

La RMN exploite une propriété quantique des noyaux atomiques : le spin \vec{I} . Les noyaux de spins non nuls peuvent être assimilés à de petits aimants de moment magnétique de spin $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I}$, où γ est le rapport gyromagnétique de spin des noyaux étudiés. En présence d'un champ magnétique statique \vec{B}_0 , ces moments magnétiques s'orientent. Il en résulte à l'équilibre une aimantation macroscopique parallèle à \vec{B}_0 . Par ailleurs, un champ magnétique extérieur oscillant à une fréquence spécifique, caractéristique des noyaux considérés (la fréquence de Larmor) peut

interagir avec ces moments magnétiques de spin, écartant ainsi l'aimantation macroscopique de sa position d'équilibre.

Par la suite, cette aimantation macroscopique précesse autour de \vec{B}_0 , à la pulsation de Larmor $\omega_0 = \gamma \cdot B_0$. L'amortissement de ce mouvement (*i.e.* le retour à l'équilibre macroscopique) est caractérisé par deux temps de relaxation T_1 et T_2 . T_1 est le temps de relaxation longitudinal (*i.e.* de la composante de l'aimantation parallèle à \vec{B}_0), et T_2 le temps de relaxation transversal (*i.e.* de la composante de l'aimantation perpendiculaire à \vec{B}_0).

L'expérience RMN en régime impulsionnel la plus simple consiste donc à écarter l'aimantation de sa position d'équilibre en lui appliquant un champ tournant à la pulsation de Larmor \vec{B}_1 perpendiculaire au champ statique : l'application du champ \vec{B}_1 pendant une durée τ permet de faire tourner l'aimantation d'un angle $\delta = \gamma \cdot B_1 \cdot \tau$. Quand un champ tournant est appliqué pendant une durée conduisant à une rotation d'un angle δ , on réalise une impulsion δ . Puis on observe au cours du temps le mouvement de précession amorti vers sa position d'équilibre de l'aimantation macroscopique. Le spectre RMN est ensuite obtenu par transformée de Fourier. La fréquence de Larmor ainsi observée est caractéristique de l'environnement chimique des noyaux. En effet, un spin nucléaire est soumis à diverses interactions, notamment avec les spins voisins (interactions dipolaires), ou avec les électrons qui l'entourent (déplacement chimique). Ces interactions modifient sa fréquence de Larmor.

2.3.2.2. Protocoles expérimentaux

Les mesures RMN ont toutes été effectuées sur le spectromètre Bruker ASX500 de l'ESPCI (champ magnétique $B_0 = 11,7$ T).

Rotation à l'angle magique

Les interactions qui modifient la fréquence de résonance des noyaux, dépendent de la répartition des molécules dans l'espace, et notamment de leurs orientations par rapport au champ magnétique extérieur, elles sont donc en général anisotropes. Dans un solide polycristallin, dans lequel les molécules peuvent occuper toutes les orientations dans l'espace, les différents spins n'ont donc *a priori* pas tous la même

fréquence de Larmor. Ceci conduit à un élargissement des spectres préjudiciable à leurs interprétations.

Cet élargissement peut être réduit si un mouvement de rotation rapide autour d'un axe faisant un angle magique de $54,74^\circ$ par rapport à la direction du champ statique \vec{B}_0 est imposé. Cette technique se nomme RMN MAS (pour Magic Angle Spinning). Son formalisme mathématique est exposé en détails dans les ouvrages de référence⁷².

Dans les liquides (solutions de silicate par exemple), le MAS est inutile car l'anisotropie des interactions est naturellement réduite par la réorientation rapide des molécules. Par contre, elle nous sera très utile pour l'étude par RMN des géopolymères solides. Cette rotation à l'angle magique est réalisée en plaçant les échantillons dans des rotors de zircone, sur coussins d'air et équipés d'ailettes leur permettant de tourner quand on leur applique des flux d'air convenablement orientés. Pour atteindre des fréquences de rotation suffisamment élevées, les échantillons doivent être sous forme de poudres, pour permettre le déplacement des grains les uns par rapport aux autres et permettre l'équilibrage du rotor.

Impulsion unique

Deux noyaux atomiques ont été étudiés pour les solutions de silicate et les géopolymères, le silicium ^{29}Si et l'aluminium ^{27}Al , par des séquences d'impulsion unique.

Toutes les mesures ont été effectuée par 'impulsion unique : comme précédemment expliqué, on applique une impulsion de champ radio-fréquence \vec{B}_1 pour écarter l'aimantation de sa position d'équilibre parallèle à \vec{B}_0 , puis on observe sa précession (Figure 2.6). Comme en pratique ce mouvement de précession est observé dans un plan perpendiculaire au champ \vec{B}_0 , le signal enregistré est maximum pour une impulsion de $\pi/2$ (pour un spin $1/2$). Avec une seule expérience, le signal obtenu est trop bruité, on réalise donc plusieurs séquences successives. Entre deux impulsions, un temps de recyclage suffisamment long est ménagé pour que l'aimantation ait le temps de revenir à sa position d'équilibre.

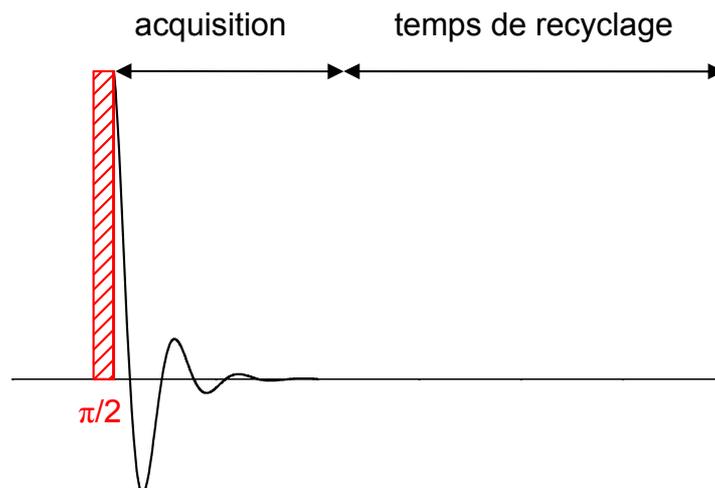


Figure 2.6 : Séquence d'impulsion unique $\pi/2$

Le ^{29}Si étant un noyau de spin 1/2, une impulsion de $\pi/2$ lui a été appliquée. En revanche, le ^{27}Al étant un noyau de spin 5/2 dans ces conditions, l'impulsion est plus courte, une impulsion inférieure à $\pi/6$ lui a été appliquée, pour n'exciter que la transition centrale afin de rester quantitatif.

L'isotope ^{27}Al de l'aluminium représente quasiment 100 % de la population des noyaux d'aluminium. Par contre, l'isotope ^{29}Si du silicium ne représente que 4,70 % de la population, contrairement à l'isotope ^{28}Si (92,2 %) qui est majoritaire mais de spin nul, donc invisible en RMN. Le nombre de répétition nécessaire est donc plus important en RMN du ^{29}Si , qu'en RMN du ^{27}Al .

La référence des déplacements chimiques choisie pour le silicium est le TMS (*i.e.* tétraméthylsilane), et pour l'aluminium l'hexahydrate $\text{Al}^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tableau 2.2 : Récapitulatif des conditions expérimentales des mesures RMN par impulsion unique

	Noyau	Rotor	Impulsion	Durée de la séquence (s)	Vitesse de rotation (kHz)	Nombre d'acquisitions
Solutions de silicate	^{29}Si	7 mm	$\pi/2$	10	Statique	≥ 296
Géopolymères en poudre	^{29}Si	7 mm	$\pi/2$	10	8	≥ 1024
	^{27}Al	4 mm	$\pi/6$	10	14	≥ 296

2.3.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet la mesure de taille de particules variant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Cette méthode est basée sur le principe de diffusion de la lumière par des particules colloïdales soumises aux mouvements browniens. L'intensité de la lumière diffusée à un angle donné varie avec le temps, et peut être corrélée au coefficient de diffusion des particules dans leur solvant.

L'onde incidente est générée par un laser à une longueur d'onde λ . Dans une approche classique, le champ électrique de cette onde incidente induit une oscillation de la polarisation des électrons des particules du milieu diffusant. Ces particules deviennent une source de lumière secondaire et diffusent. C'est cette lumière diffusée au cours du temps qui est analysée.

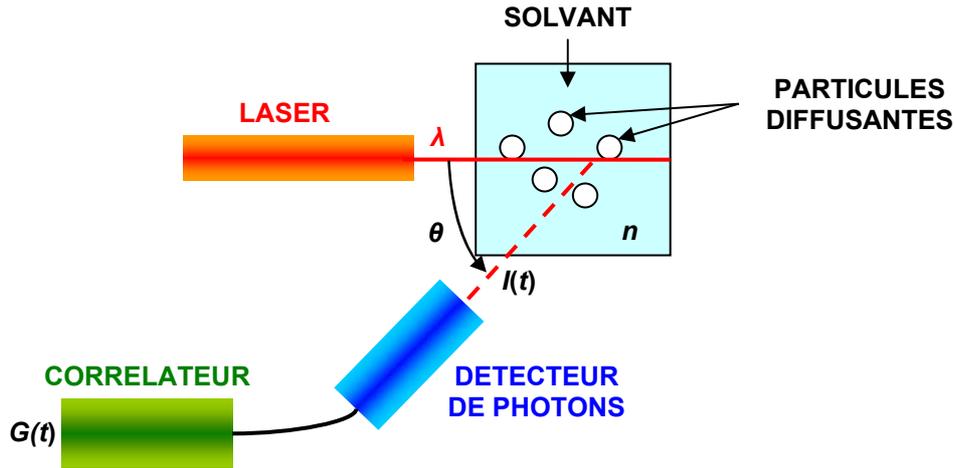


Figure 2.7 : Schéma du montage de la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

La figure 2.7 illustre le principe de fonctionnement de l'appareil de DLS. Le détecteur de photons enregistre l'intensité de lumière diffusée au cours du temps. Si l'on fixe un temps origine $t = 0$, à un temps court ($t = \tau$), les particules diffusantes occupent de nouvelles positions et l'intensité mesurée par le détecteur vaut $I(\tau)$. Plus le temps d'enregistrement τ sera court, plus la valeur de $I(\tau)$ sera proche de $I(t = 0)$ car les particules n'auront pas eu beaucoup de temps pour se déplacer. Plus le temps s'écoule ($t = T$), moins il y aura de similarité entre l'état de départ et l'état de mesure du milieu diffusant, donc moins $I(T)$ sera corrélée avec $I(0)$. Ce phénomène est d'autant plus marquée que les particules sont petites, les petites particules se déplaçant plus rapidement que les grosses.

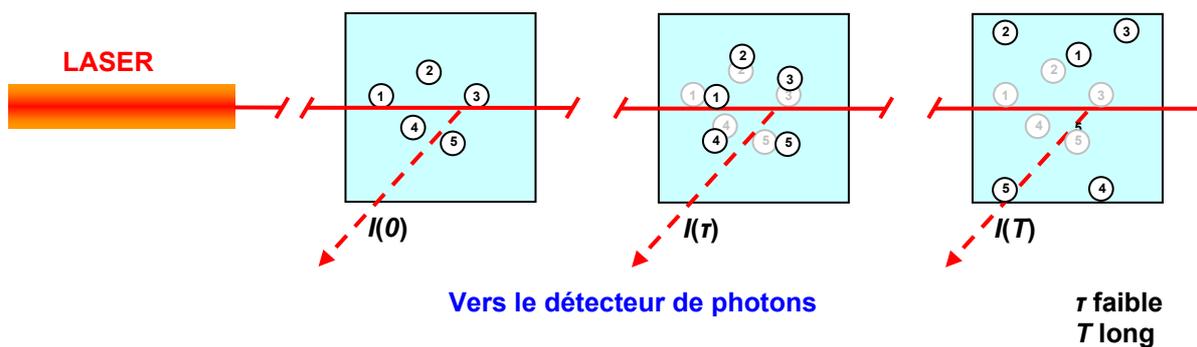


Figure 2.8 : Exemple d'expérience de diffusion dynamique de lumière.

Pour exprimer les corrélations de l'intensité, la fonction d'autocorrélation $G(t)$ est utilisée. Elle décrit comment une mesure donnée est "reliée" à elle-même en fonction du temps.

Équation 2.1 :
$$G(\tau) = \frac{\langle (I(t) - \bar{I})(I(t + \tau) - \bar{I}) \rangle}{\langle (I(0) - \bar{I})^2 \rangle}$$

avec $I(t)$ intensité de la lumière diffusée au temps t

\bar{I} valeur moyenne de l'intensité de lumière diffusée

$$\langle x(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t + \tau) d\tau$$

la moyenne calculée à chaque instant de la

fonction $x(t)$

A $t = 0$, $G(0) = 1$ il y a repliement de la fonction sur elle même. Au cours du temps, l'autocorrélation diminue jusqu'à 0, lorsqu'il n'y a plus de similarité entre l'état de départ et l'état final. Pour des particules monodisperses de coefficient de diffusion D , la décroissance de la fonction d'autocorrélation $G(\tau)$ est décrite par une exponentielle décroissante :

Équation 2.2 : $G(\tau) \propto e^{-2Dq^2\tau}$

avec \vec{q} , vecteur de mesure, $\|\vec{q}\| = 4\pi n / \lambda \cdot \sin(\theta/2)$

où n , indice de réfraction du solvant

λ , longueur d'onde de mesure

θ , angle de mesure.

Il est donc possible à partir de la fonction d'autocorrélation $G(t)$ de mesurer le coefficient de diffusion D des particules. Dans l'hypothèse du modèle de Stokes-Einstein, c'est-à-dire s'il n'y a pas d'interaction entre les particules, il est possible d'en déduire la taille des particules :

Équation 2.3 : $d_h = k_B T / 3\pi\eta D$

avec d_h , diamètre hydrodynamique des particules

k_B , la constante de Boltzmann

T , la température

η , viscosité du solvant

D , coefficient de diffusion des particules.

Néanmoins, dans le cadre de solutions très concentrées, l'hypothèse du modèle de Stokes-Einstein n'est plus valide. Et la courbe de relaxation ne reflète plus la taille des particules. Ainsi, nous parlerons de "pseudo mobilité" des particules. Les mesures sont effectuées avec un matériel de la marque Malvern Instruments, modèle Zetasizer Nano system.

2.3.4. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour "Small Angle X-ray Scattering") fournit une description de la matière pour des tailles d'objets de 1 nm à 1 μm . Cette gamme de taille en fera un outil adapté aux solutions de silicate alcaline. Cette technique, bien que couramment utilisée, nécessite certaines connaissances sur les phénomènes mis en jeu pour interpréter correctement les spectres de diffusion. Cette partie présente donc les principes de la diffusion des rayons X aux petits angles, les équations nécessaires à son interprétation, et le montage développé à IFP Énergies nouvelles²⁵.

2.3.4.1. Principe de la mesure

La figure 2.9 montre le principe de l'expérience de diffusion des rayons X aux petits angles. Lorsqu'un rayonnement atteint la matière, trois phénomènes peuvent se produire : la transmission, l'absorption et la diffusion. Ici, on s'intéresse à la partie du rayonnement incident qui change de direction, et dont l'énergie n'est pas modifiée par interaction avec la matière.

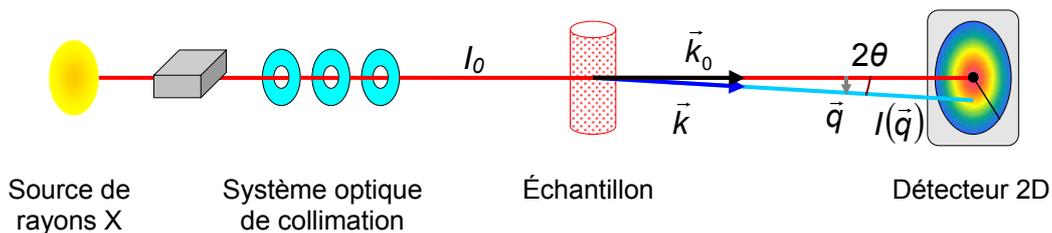


Figure 2.9 : Schéma de principe de l'expérience de diffusion de rayons X aux petits angles

Le faisceau incident d'intensité I_0 , de longueur d'onde λ , et de vecteur d'onde \vec{k}_0 ($|\vec{k}_0| = 1/\lambda$) parvient sur l'échantillon. Un faisceau diffusé, dirigé par l'angle 2θ est caractérisé par un vecteur d'onde \vec{k} . On définit le vecteur de diffusion \vec{q} et son module $|\vec{q}|$ par :

Équation 2.4 : $\vec{q} = 2\pi(\vec{k} - \vec{k}_0)$

Équation 2.5 : $|\vec{q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$

Dans le cas d'échantillons isotropes, l'intensité diffusée I n'est fonction que du module $|\vec{q}|$, noté q . $I(q)$ fournit des informations sur la structure à l'échelle $1/q$. L'expression générale de $I(q)$ pour un système de particules de fraction volumique Φ dans un solvant est :

Équation 2.6 : $I(q) = \Phi(1 - \Phi)\Delta\rho^2 F(q)S(q)$

avec $\Delta\rho^2$, terme de contraste électronique

$F(q)$, le facteur de forme caractérisant la forme et la taille des particules,
 $F(0) = V_p$ volume d'une particule

$S(q)$, le facteur de structure caractérisant les interactions inter particules

Les rayons X interagissent avec les électrons de l'échantillon étudié. Le terme de contraste électronique $\Delta\rho^2$ est donc primordial. Ce contraste est calculé à partir des formules chimiques moyennes des constituants du milieu. Plus ce terme est grand, meilleure est la précision des mesures. Le terme de contraste électronique se calcule de la manière suivante :

Équation 2.7 : $\Delta\rho^2 = I_{e^-} (d_{e^-s} - d_{e^-p})^2$

avec I_{e^-} , intensité de diffusion d'un électron, $I_{e^-} = 7,9.10^{-26} \text{ cm}^2$

d_{e^-s} , densité électronique du solvant, en $e^-.\text{Å}^{-3}$

d_{e^-p} , densité électronique des particules, en $e^-.\text{Å}^{-3}$

La densité électronique du composé i , d_{e^-i} , se calcule à partir de sa formule chimique $A^1_{k1} \dots A^n_{kn}$:

Équation 2.8 : $d_{e^-i} = \frac{N_a d_i}{M_i} \sum_j Z_j$

avec N_a , le nombre d'Avogadro, $N_a = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

M_i , masse molaire du composé i , en g.mol^{-1}

d_i , densité du composé i

Z_j , nombre d'électrons de l'atome A^j

2.3.4.2. Interprétation des spectres

Le domaine de q accessible à l'expérience dépend des angles $2\theta_{min}$ et $2\theta_{max}$ entre lesquels le détecteur peut capter les photons diffusés. Il est aisé de comprendre que les petits (resp. grands) angles θ , et donc les petits (resp. grands) q , seront bien mesurés lorsque la distance entre l'échantillon et le détecteur est grande (resp. petite). En pratique, il est courant de mesurer le même échantillon à deux distances échantillon-détecteur afin d'avoir accès à un large domaine de q . Les spectres ainsi obtenus se superposent sur le domaine de q commun aux deux spectres.

L'intensité mesurée I_{Brut} correspond à l'intensité du système particules – solvant – capillaire (porte-échantillon). La mesure directe de l'intensité diffusée sur le détecteur 2D (Figure 2.9) n'est en toute rigueur pas exploitable sans traitement. Pour connaître l'intensité diffusée des particules seules I , il faut soustraire la contribution du capillaire et du solvant pondérée sa fraction volumique :

$$\text{Équation 2.9 : } I(\text{particules}) = I_{Brut} - I_{Brut-cap.vide} - (1 - \Phi) \cdot (I_{Brut-solvant} - I_{Brut-cap.vide})$$

avec : I_{Brut} , mesure directe de l'intensité diffusée par le système particule dans le solvant

$I_{Brut-cap.vide}$, mesure directe de l'intensité diffusée du capillaire vide

$I_{Brut-solvant}$, mesure directe de l'intensité diffusée par le solvant

L'observation de l'intensité diffusée I en fonction de q se divise en trois domaines :

- à petits q (*i.e.* aux petits angles, et à grande distance) : domaine de Guinier, l'information porte sur la taille des particules et sur la présence d'interactions.
- à grands q (*i.e.* aux grands angles, et à courte distance) : domaine de Porod, l'information porte sur la forme des particules via leur interface.
- à moyens q : l'information porte sur la forme et la polydispersité des particules.

Domaine de Guinier (petits q)

Dans le domaine de Guinier, l'allure de l'intensité diffusée rend compte des interactions entre les particules caractérisées par $S(q)$. On peut observer :

- un plateau, dans ce cas il n'y a pas d'interactions entre les particules ($S(q) = 1$)
- I remonte aux petits q , dans ce cas il y a des interactions attractives entre particules
- I décroît aux petits q , dans ce cas il y a des interactions répulsives entre particules

Pour des systèmes dilués où les interactions sont faibles $S(q) = 1$, on peut accéder au volume des particules :

Équation 2.10 : $V_p = F(0) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{I(q)}{\Phi(1-\Phi)\Delta\rho^2}$

De plus l'approximation de Guinier permet d'estimer le rayon de giration des particules R_g . Lorsque $q \rightarrow 0$ et $q.R_g \ll 1$, l'approximation de Guinier est représentée par la relation :

Équation 2.11 : $I(q) = I(0)\exp(-R_g^2q^2/3)$

Le rayon de giration est fonction de la forme de la particule (par exemple pour une sphère de rayon R , $R_g^2 = 3/5 \times R^2$). Ce rayon de giration est obtenu en traçant $f(q^2) = \ln I$ et en déterminant la pente $-R_g^2/3$ de cette fonction pour $q.R_g \ll 1$.

Domaine de Porod (grands q)

Dans le domaine de Porod, l'allure de l'intensité diffusée rend compte des propriétés de surface des particules. Plusieurs observations sont possibles :

- Si $I \propto q^{-4}$ grands q , la variation de densité électronique entre les particules et le solvant est brutale, l'interface est nette (ex : sphères).
- Si la pente est plus importante ($I \propto q^{-n}$ $n \leq 3$ grands q), la variation de densité électronique est continue, l'interface est diffuse (ex : systèmes micellaires).

Ici, ne sont présentés que quelques aspects de l'interprétation des spectres de diffusion, plusieurs ouvrages^{25,31} rassemblent la plupart des cas rencontrés.

2.3.4.3. Montage expérimental

Le montage disponible à IFP Énergies nouvelles (Figure 2.9) est constitué de divers éléments :

- une anode tournante en cuivre Rigaku MM007 constituant la source lumineuse polychromatique de rayons X,
- un système optique composé d'un miroir et d'un collimateur. Le miroir parabolique et multicouche Xenocs FOX 120 permet de sélectionner la raie K_{α} ($\lambda_{K_{\alpha}} = 1,5418 \text{ \AA}$) du cuivre dans un faisceau peu divergent. Ce dernier est ensuite collimaté par des fentes dont l'ouverture variable permet de choisir la taille du faisceau sur l'échantillon,
- un capillaire en quartz de diamètre intérieur 1,5 mm et dont l'épaisseur des parois est de l'ordre de 10^{-2} mm constituant la cellule de mesure,
- un détecteur 2D de rayons X,
- un système informatique de traitement des données à l'aide du logiciel SAXSGUI.

2.3.5. Réflexion des Ondes UltraSonores (USWR)

Le but de cette partie est de décrire la réalisation et l'utilisation de la technique ultrasonore pour la mesure des caractéristiques viscoélastiques des géopolymères. Les ondes ultrasonores se propagent à des fréquences supérieures au seuil d'audition de l'oreille humaine (20kHz), entre 100kHz et 50MHz. La mesure ultrasonore est une technique non destructive qui permet de suivre l'état structural d'un matériau au cours du temps. Cette technique n'est pas nouvelle, diverses études sur les propriétés mécaniques des ciments ou mortiers par USWR l'ont éprouvée^{2,12,46,48,54,75,80}. Cependant, elle n'a jamais été mise en œuvre pour une étude des géopolymères. Comme il n'existe pas d'appareillage commercial "clé en main", il convient de décrire précisément le matériel utilisé et son fonctionnement. Le montage développé initialement au sein d'IFP Énergies nouvelles par Didier Lootens⁴⁸, a fait l'objet durant cette thèse de développements notamment au niveau de l'acquisition et du traitement du signal, afin de l'adapter à l'étude des géopolymères.

Cette description s'organise en trois parties :

- notions théoriques sur la propagation des ondes sonores dans les fluides
- présentation du montage expérimental
- principe d'analyse des résultats

2.3.5.1. Aspect théorique

Les longueurs d'ondes émises étant grandes devant la taille des hétérogénéités, les pâtes de géopolymère en cours de durcissement peuvent être considérées comme des matériaux homogènes et isotropes. Une onde sonore peut se propager longitudinalement (les vibrations des particules de matières sont parallèles à la direction de propagation de l'onde acoustique) ou transversalement (les vibrations des particules de matières sont dans le plan orthogonal à la direction de propagation de l'onde acoustique).

Propagation des ondes sonores dans les fluides

Dans un fluide au repos, la masse volumique ρ_0 et la pression p_0 sont uniformes et le champ de vitesse est nul. L'onde sonore est décrite comme une perturbation de cet état de repos avec des champs de vitesse, de pression et de masse volumique de la forme :

Équation 2.12 : $v(M,t) = v_1(M,t)$, $p(M,t) = p_0 + p_1(M,t)$ et $\rho = \rho_0 + \rho_1(M,t)$

où les champs portant l'indice 1 ont en tout point M du fluide une valeur temporelle moyenne nulle et sont supposés petits, ainsi que leurs dérivées spatiales et temporelles. La surpression p_1 est aussi appelée pression acoustique. Les équations linéarisées décrivant la propagation des ondes ultrasonores sont :

Équation 2.13 : $\rho \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = \overrightarrow{\text{grad} p_1}$ (équation du mouvement)

Équation 2.14 : $\rho \text{div } \vec{v}_1 + \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = 0$ (conservation de la masse)

Équation 2.15 : $\chi_s = \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial p} \right|_T$ (coefficient de compressibilité isentropique)

Un système d'équations couplées liant la vitesse et la surpression dans le fluide est obtenu en éliminant le champ de masse volumique dans les équations précédentes :

Équation 2.16 : $\text{div } \vec{v}_1 = \chi_s \frac{\partial \rho_1}{\partial t}$

Équation 2.17 : $\frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \overrightarrow{\text{grad} p_1}$

La propagation des ondes sonores est ainsi décrite par les équations de d'Alembert, pour les champs de vitesse (Équation 2.18) et de surpression (Équation 2.19) qui découlent des précédentes :

Équation 2.18 : $\overrightarrow{\text{grad} \text{div } \vec{v}_1} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{v}_1}{\partial t^2} = \vec{0}$

Équation 2.19 : $\Delta p_1 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} = 0$

où $c = \sqrt{1/\rho\chi_s}$ est la célérité des ondes sonores.

En coordonnées cartésiennes, les équations de propagation de \vec{v}_1 et de p_1 se découpent en quatre équations indépendantes pour les quatre champs scalaires p_1 , v_{1x} , v_{1y} , v_{1z} qui présentent toutes la même forme. Dans le cas d'une onde plane progressive (OPP) $a(x,t)$ se déplaçant suivant l'axe positif x, le système est décrit par :

Équation 2.20 : $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} = 0$

La solution générale de cette équation pour une onde plane progressive monochromatique (OPPM) est de la forme :

Équation 2.21 : $a(x, t) = a_0 \cos(\omega t - kx - \phi)$

en notation réelle, ou :

Équation 2.22 : $a(x, t) = a_0 e^{-i\phi} e^{i(\omega t - kx)}$

en notation complexe. Cette solution est caractérisée par sa pulsation ω et son vecteur d'onde \vec{k} . Elle possède une période temporelle $T = 2\pi/\omega$, et une période spatiale $\zeta = 2\pi/k$.

Sa vitesse de propagation c est égale à la vitesse de propagation de sa phase V_ϕ :

Équation 2.23 : $V_\phi = \omega/k$

Dans le cas des mesures ultrasonores nous pouvons considérer que l'onde est de type OPPM. Si on écrit l'équation du mouvement en notation complexe (Équation 2.13), nous obtenons :

Équation 2.24 : $\rho \vec{v}_1 i\omega = \rho_1 i\vec{k}$

d'où :

Équation 2.25 : $\rho_1 = \rho c v_1$

Propagation des ondes de compression et de cisaillement

Les méthodes classiques d'exploration ultrasonore utilisent soit les ondes longitudinales soit les ondes de cisaillement. L'onde longitudinale, caractérisée par sa vitesse de propagation longitudinale v_l , est une onde de compression pour laquelle le mouvement des atomes est dans la même direction que la propagation de l'onde. L'onde de cisaillement, caractérisée par sa vitesse de propagation transversale v_t , est une onde pour laquelle le mouvement des atomes est perpendiculaire à la propagation de l'onde. Les relations de Lamé indiquées ci-dessous permettent de relier les vitesses de propagation transversale v_t et longitudinale v_l aux caractéristiques du matériau : le module d'Young E , le module de cisaillement G , le module d'élasticité isostatique K et le coefficient de Poisson ν , ainsi qu'aux coefficients de Lamé μ et λ (Pa).

$$\text{Équation 2.26 : } v_l = \sqrt{(2\mu + \lambda)/\rho}$$

$$\text{Équation 2.27 : } v_t = \sqrt{\mu/\rho}$$

$$\text{Équation 2.28 : } E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}$$

$$\text{Équation 2.29 : } G = \mu$$

$$\text{Équation 2.30 : } K = (3\lambda + 2\mu)/3$$

$$\text{Équation 2.31 : } \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

Il est alors possible d'éliminer les coefficients de Lamé μ et λ de ces relations et d'exprimer les différents modules en fonction des vitesses de compression et de cisaillement dans le milieu :

$$\text{Équation 2.32 : } E = 2\rho v_t^2 \frac{2v_l^2 - 3v_t^2}{v_l^2 - v_t^2}$$

$$\text{Équation 2.33 : } G = \rho v_t^2$$

$$\text{Équation 2.34 : } K = \rho \frac{3v_l^2 - 4v_t^2}{3}$$

$$\text{Équation 2.35 : } \nu = \frac{v_l^2 - 2v_t^2}{v_l^2 - v_t^2}$$

Réciproquement, les vitesses de propagation peuvent aussi s'écrire en fonction du module d'Young, du module de cisaillement et du coefficient de Poisson :

$$\text{Équation 2.36 : } v_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}$$

$$\text{Équation 2.37 : } v_t = \sqrt{G/\rho}$$

Réflexion, transmission des ondes à une interface

L'impédance acoustique Z d'un milieu est définie comme le rapport p_1/v_1 ; elle s'exprime en Rayleigh (Ray = kg.m⁻²s⁻¹). Elle est d'autant plus grande que le milieu

est moins compressible et plus dense : l'impédance d'un solide est donc supérieure à celle d'un liquide qui est supérieure à celle d'un gaz.

Équation 2.38 : $Z = \rho_1/v_1 = \rho c$

Autrement dit, à même impédance acoustique, la célérité c des ondes sonores est d'autant plus grande que le fluide est moins compressible et plus dense. Ainsi la propagation des ondes sonores est plus rapide dans les solides que dans les liquides et dans les liquides que dans les gaz : $c_{air} = 340 \text{ m.s}^{-1}$, $c_{eau} = 1400 \text{ m.s}^{-1}$, $c_{acier} = 4000 \text{ m.s}^{-1}$.

En milieu infini, lorsqu'une onde d'amplitude A_i normale à la direction de propagation rencontre une interface séparant deux milieux a et b d'impédance Z_a et Z_b , il se forme une onde réfléchiée d'amplitude A_r et une onde transmise d'amplitude A_t (figure 2.10).

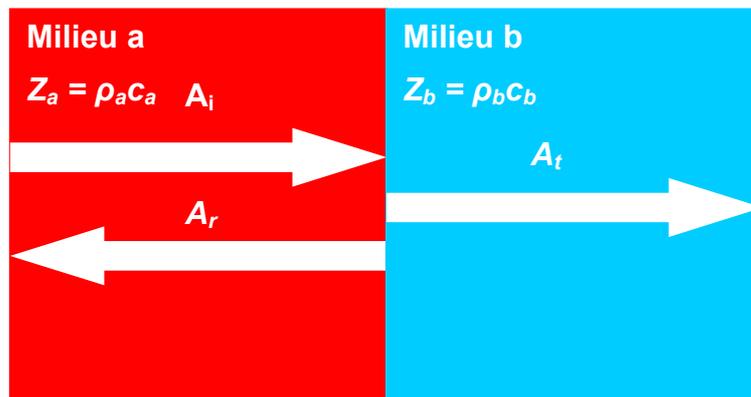


Figure 2.10 : Transmission et réflexion d'une onde plane incidente à une interface.

Les coefficients de réflexion r et de transmission t des amplitudes sont déduits de l'écriture de la conservation des contraintes et des déplacements à l'interface et des impédances acoustiques Z_i des milieux.

Équation 2.39 : $r = \frac{A_r}{A_i} = \frac{Z_b - Z_a}{Z_a + Z_b}$

Équation 2.40 : $t = \frac{A_t}{A_i} = \frac{2Z_a}{Z_a + Z_b}$

Du point de vue énergétique, on définit les coefficients de réflexion et de transmission comme étant des puissances sonores :

Équation 2.41 : $R = \left(\frac{Z_b - Z_a}{Z_a + Z_b} \right)^2$

Équation 2.42 : $T = \frac{4Z_a Z_b}{(Z_a + Z_b)^2}$

Le coefficient de réflexion R sera utilisé dans la mesure des modules des pâtes de géopolymères.

2.3.5.2. Montage expérimental

Le montage ultrasonore utilisé a été monté par Didier Lootens⁴⁸ au cours de sa thèse. L'expérience consiste à observer les réflexions d'impulsions ultrasonores afin de calculer l'impédance acoustique de différents milieux. Le matériel utilisé dans le montage est le suivant : un oscilloscope, un générateur d'impulsion, un émetteur d'ultrasons, un transducteur piézoélectrique ainsi qu'une cellule de mesure. Le tableau suivant décrit le matériel :

Tableau 2.3 : Matériel utilisé dans le montage ultrasonore

Émetteur ultrasonore	Carte génératrice MSBCA TB1000
Transducteur piézo-électrique	Cisaillement 1MHz Parametrics V153-RM
Acquisition et traitements	Labview et Matlab
Bain thermostaté	Lauda RE 306 ± 0,1°C
Oscilloscope & Carte d'acquisition	Carte oscilloscope NI 5112

Transducteurs piézoélectriques

Principe, gamme d'utilisation :

Les ondes ultrasonores de volume sont engendrées par des transducteurs piézoélectriques, qui transforment une excitation électrique en onde acoustique sur une gamme étendue de fréquences (20kHz à 100MHz). Sous l'effet du champ électrique, le transducteur est le siège de champs de déformation et de contrainte induits. Inversement, la structure piézoélectrique produit un champ électrique induit (effet capteur) sous des champs de déformation et de contrainte extérieurs. Un transducteur piézoélectrique peut être utilisé comme un émetteur/récepteur d'ondes

ultrasonores de compression (transducteurs longitudinaux) ou de cisaillement (transversaux).

Limite/avantage

Les transducteurs piézoélectriques sont limités en fréquence (chaque piézoélectrique est centré sur une fréquence), mais aussi en distance d'utilisation. Le champ sonore généré par un transducteur piézoélectrique est divisé en deux zones, dont la frontière se situe sur le point focal du piézoélectrique. Au-delà de ce point le champ de pression diminue continûment jusqu'à 0. En deçà, cette amplitude passe par des maxima et minima qui rendent impossible la détermination des grandeurs physiques (Figure 2.11). Cette distance N caractéristique est fonction de la fréquence du transducteur f , de son diamètre D , de la vitesse du son c dans le matériau selon :

$$N = D^2 f / 4c.$$

Dans notre cas, cette distance est de l'ordre du centimètre. C'est ce phénomène qui motive le choix de la longueur du guide d'onde de nos cellules de mesures. L'avantage des mesures ultrasonores est la faible déformation mécanique qui permet en principe de mesurer dans le domaine linéaire à la fois l'évolution au cours du temps des modules de compression et celle des modules de cisaillement, avec une fréquence d'échantillonnage de l'ordre du MHz.

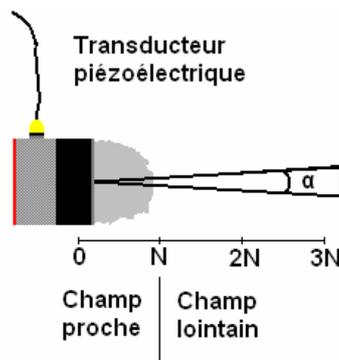


Figure 2.11 : Représentation schématique de la séparation entre champs proche et lointain d'un transducteur piézoélectrique. α : divergence de l'onde ultrasonore

Les piézoélectriques utilisés émettent des ondes divergentes (Figure 2.11). Dans la zone du champ lointain, le "faisceau" ultrasonore diverge suivant un angle α dont l'expression est donnée par : $\sin(\alpha/2) = 0,514 c/fD$. Cet angle sera donc d'autant plus faible que la fréquence de l'onde est grande et/ou que le piézoélectrique est large. La connaissance de cet angle est importante pour choisir les dimensions de la cellule de

mesure (largeur de la cellule de mesure). Ainsi, si l'angle de divergence est trop important et si nous considérons dans une première approximation que l'onde ultrasonore a une réflexion de type Fresnel sur la surface de l'échantillon (Figure 2.12 b), alors nous perdons une partie du signal réfléchi sur l'échantillon : la mesure du module de cisaillement ou de compression n'est plus quantitative. Par contre, si l'angle de diffraction est suffisamment faible pour que tout le signal soit réfléchi sur la surface du piézoélectrique, alors nous pouvons considérer que la mesure est quantitative (Figure 2.12 a).

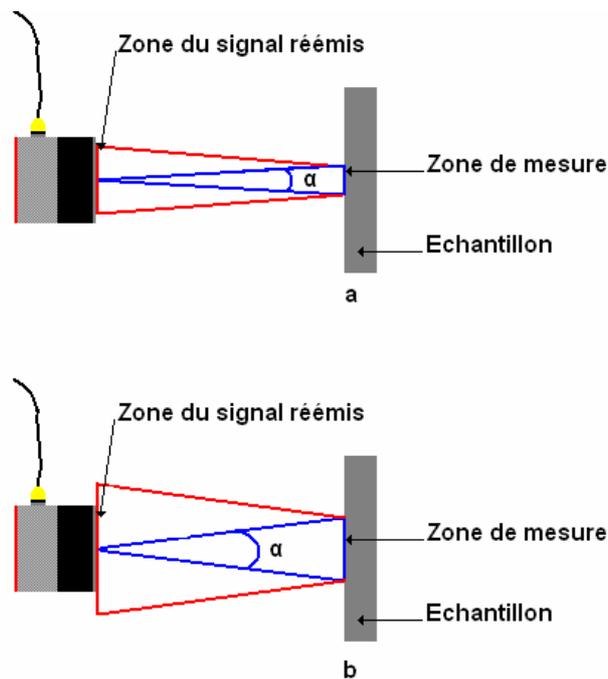


Figure 2.12 : Représentation schématique de la zone où l'onde est envoyée et réémise sur le piézoélectrique, dans le cas où la zone est incluse dans le plan du transducteur (a), et dans le cas où le signal réémis ne l'est pas (b).

Dans le cas de nos mesures, nous avons utilisé un transducteur à 1 MHz avec un diamètre de 13 mm. La limite du champ proche se situe à 2,5 cm de la surface du piézoélectrique et l'angle de divergence dans le plexiglas (guide d'onde) est de l'ordre de 6° . Ces valeurs sont compatibles avec les cellules utilisées (guide d'onde de 5,5 cm d'épaisseur avec un échantillon de 2 cm de diamètre).

Choix :

Les mesures sont réalisées avec des transducteurs piézoélectriques de cisaillement de contact (Panametrics V153-RM) dont la fréquence centrale est de 1 MHz.

La cellule

Le matériau à caractériser est posé sur un support de plexiglas d'une épaisseur de 2,5 cm dans une enceinte close pour éviter toute évaporation. Le support de plexiglas est lui même mis en contact avec les transducteurs grâce à un agent couplant qui facilite la transmission de l'énergie acoustique du transducteur au guide d'onde. Cet agent couplant est nécessaire, car la différence d'impédance acoustique entre l'air et le solide est trop importante. Par conséquent, en l'absence de cet agent couplant presque toute l'énergie serait réfléchiée et une très faible quantité transmise dans le matériau testé. De plus, un milieu fortement visqueux doit être utilisé comme agent couplant pour permettre la transmission des ondes de cisaillement. Nous utilisons donc le couplant SWC de Sofranel.

La première cause des fluctuations de vitesse des ondes est la température, ce qui nécessite de thermostatier les échantillons. Il n'est donc pas possible d'utiliser une cellule non thermostatée pour mesurer correctement des signaux ultrasonores.

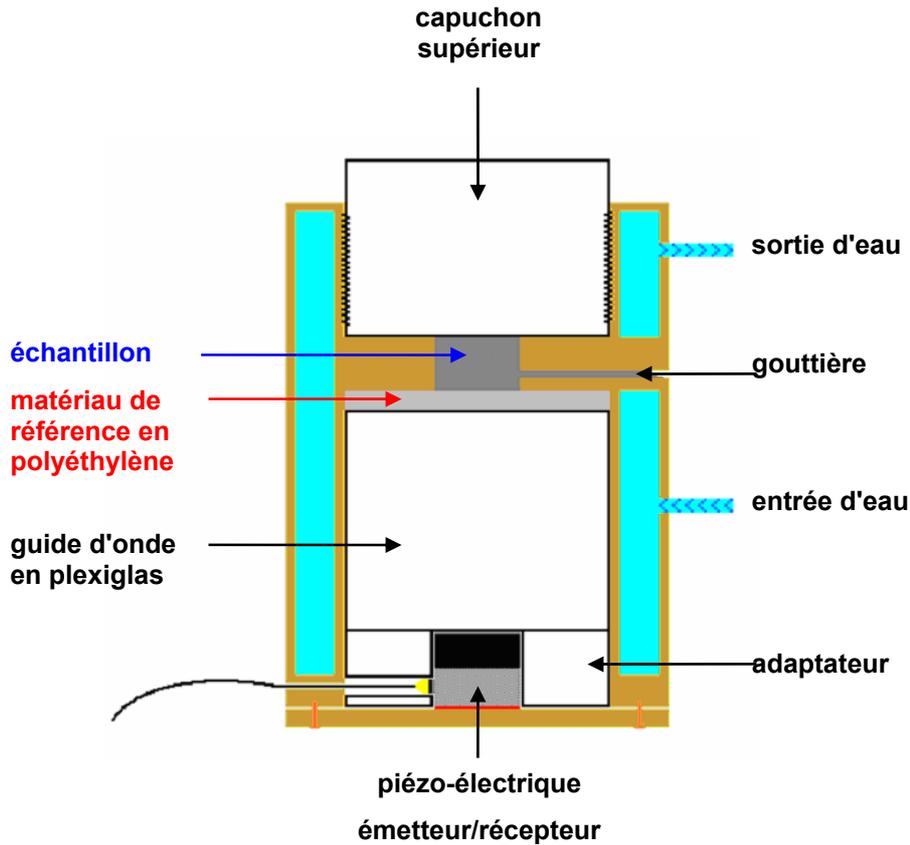


Figure 2.13 : Schéma de la cellule thermostagée de mesure acoustique.

Mode de mesure échographique

Le mode de mesure utilisé dans notre montage est le mode échographie (en réflexion), où un seul transducteur piézoélectrique est utilisé. En mode échographie, le transducteur a un rôle d'émetteur et de récepteur d'ondes. L'impulsion émise est longue et bruitée. Il est donc nécessaire d'accroître artificiellement le chemin parcouru par l'onde afin de séparer temporellement le signal émis et le signal reçu. Il est préférable de ne pas déposer l'échantillon directement sur le piézoélectrique. Nous travaillons en réflexion dans la cellule thermostagée, afin de suivre l'évolution de l'impédance acoustique du géopolymère au cours de sa prise, dans les conditions les plus stables possible. Ceci permet de connaître certaines caractéristiques sur la prise des géopolymères comme le début de la prise et le temps de prise.

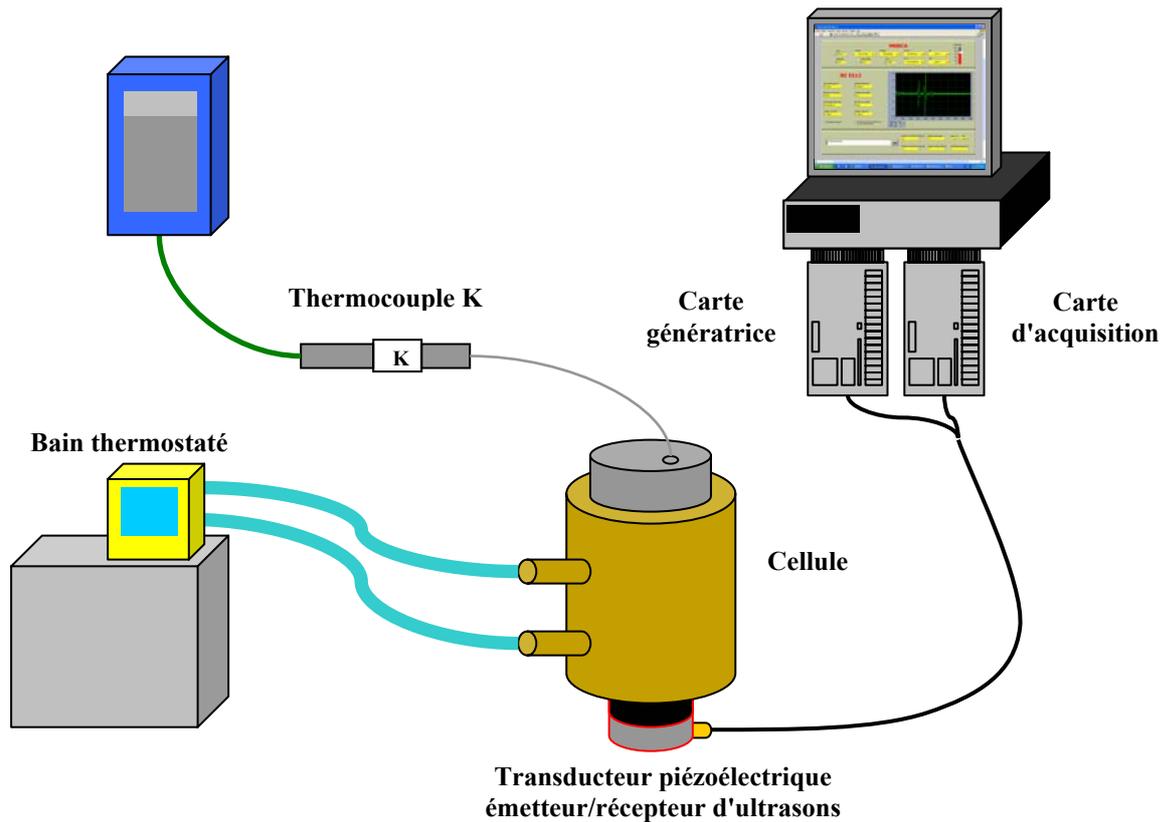


Figure 2.14 : Représentation schématique du montage ultrasonore.

2.3.5.3. Traitement des données

Nous nous intéressons dans cette partie aux outils développés pour l'analyse et le traitement des données. Le calcul des impédances acoustiques via la mesure des coefficients de réflexion (amplitude ou énergie) permet de déterminer les propriétés d'un matériau.

Mesures des coefficients de réflexion

La relation entre les impédances acoustiques et le coefficient de réflexion d'une part :

$$\text{Équation 2.43 : } Z_b = Z_a \frac{1+r}{1-r}$$

et le rapport entre la vitesse de l'onde et l'impédance acoustique d'autre part ($Z = \rho c$) permettent d'avoir accès aux propriétés physiques des matériaux mesurés. En connaissant l'impédance du milieu en contact avec le ciment et le coefficient de réflexion, nous pouvons déterminer la valeur du module d'Young et de cisaillement du ciment :

$$\text{Équation 2.44 : } E = \frac{Z_{l,a}^2}{\rho_b} \left(\frac{1+r}{1-r} \right)^2 \frac{(1+\nu) \cdot (1-2\nu)}{(1-\nu)}$$

$$\text{Équation 2.45 : } G = \frac{Z_{t,a}^2}{\rho_b} \left(\frac{1+r}{1-r} \right)^2$$

Les indices a et b se rapportent aux milieux a et b de la figure 2.10, et les indices l et t aux ondes longitudinale et transversale respectivement.

Le problème majeur lors de mesures en mode échographique est la fluctuation d'énergie transmise dans le guide d'onde due à la variation de la qualité de l'interface plexiglas/piézoélectrique et aux fluctuations de gain du générateur d'ultrasons. Ces fluctuations d'énergie transmise pourraient être interprétées comme des variations de l'impédance acoustique de l'échantillon. Pour remédier à ce problème, un polymère du polyéthylène est introduit entre le plexiglas et le ciment, donnant une interface plexiglas/polyéthylène et une interface polyéthylène /ciment. La première interface plexiglas/polyéthylène restant invariable, elle sert d'interface de référence et on l'utilise pour normaliser afin d'échapper aux fluctuations d'énergie transmise.

Tableau 2.4 : Caractéristiques acoustiques des éléments du guide d'onde permettant de calculer leurs impédances acoustiques

Matériau	Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	Vitesse de compression à 25°C v_l (m.s ⁻¹)	Vitesse de cisaillement à 25°C v_t (m.s ⁻¹)	$\partial v_l / \partial T$ (m.s ⁻¹ .K ⁻¹)	$\partial v_t / \partial T$ (m.s ⁻¹ .K ⁻¹)
Plexiglas	1191	2690	1340	-2,5	-2
Polyéthylène	957	2430	950	-9,6	-6,8

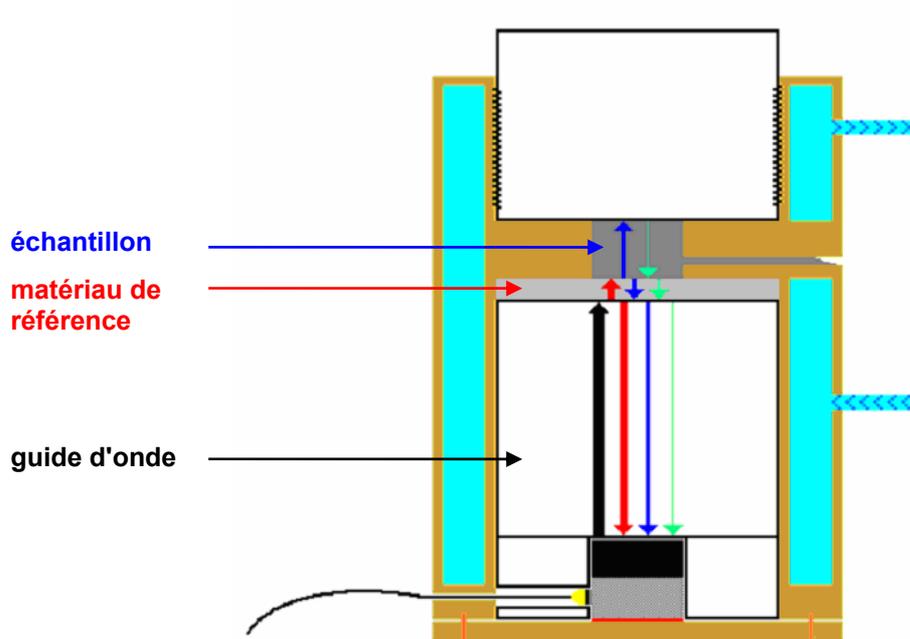


Figure 2.15 : Réflexion des ondes ultrasonores en présence d'un échantillon

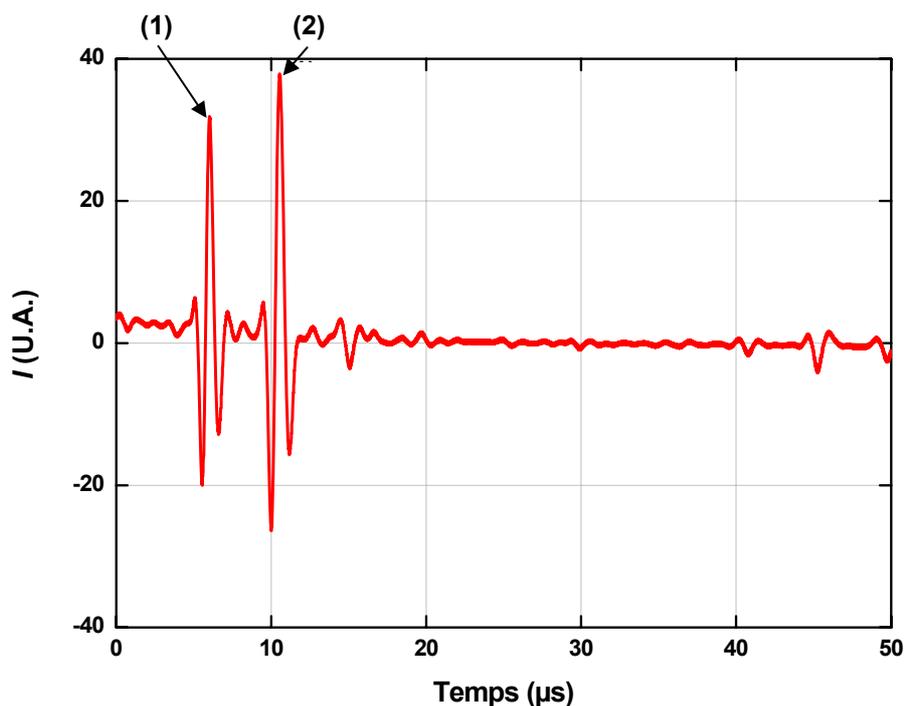


Figure 2.16 : Signal enregistré avec l'air. La première réflexion (1) provient de l'interface plexiglas/polyéthylène et la suivante (2) de l'interface polyéthylène/air.

Lorsque la pâte est introduite dans la cellule, elle modifie le milieu au-dessus de la couche de polymère. Comparé à l'air, son impédance acoustique Z_e est plus proche de celle du polymère, les réflexions sur l'interface supérieure du polymère sont moins importantes que dans le cas de l'air, ce qui entraîne une diminution de l'intensité du

second pulse. L'évolution des amplitudes du signal de la seconde réflexion pour différents milieux est tracée sur la figure 2.17. Cette figure illustre bien, sur les premiers pulses, les variations d'intensité du signal transmis au cours de la mesure, et la nécessité de normaliser pour échapper à ces fluctuations. Lorsque le géopolymère durcit, son impédance acoustique peut devenir plus importante que celle du polymère, ce qui entraîne un retournement du second pulse.

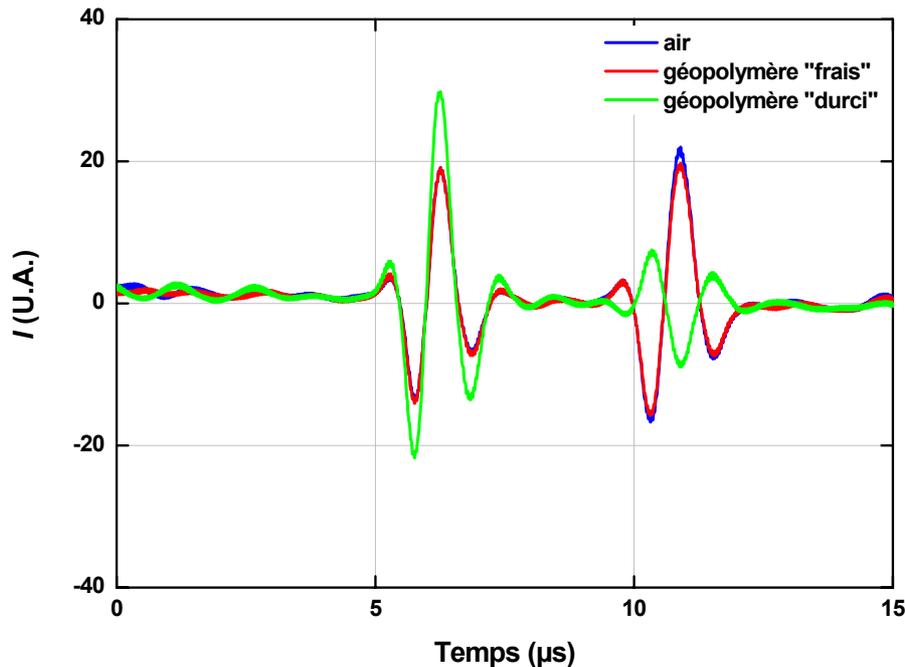


Figure 2.17 : Évolution de la hauteur de l'onde de la première réflexion selon le milieu mis en contact avec le polyéthylène.

Il reste à calculer le coefficient de réflexion r entre le polymère et le matériau étudié. En mesurant les variations de l'aire du carré des impulsions (figure 2.18), il est possible de calculer le carré du coefficient de réflexion $R = r^2$ à partir du rapport entre l'aire du carré de référence A_0 mesuré lorsque la cellule est vide et l'aire de ce même pic en présence de la pâte A . La détermination du coefficient de réflexion se base sur l'hypothèse que l'impédance acoustique de l'air est nulle (donc $R = r^2 = 1$) dans une cellule à vide. Afin de diminuer le bruit causé par les fluctuations rapides de tension, le signal est moyenné sur plusieurs acquisitions, ce qui diminue la résolution temporelle. Un bon compromis est la moyenne de 4000 pulses, permettant de diminuer fortement le bruit tout en gardant une bonne résolution temporelle à l'échelle de la prise du géopolymère. Néanmoins, à l'échelle de la durée de la mesure (quelques jours), l'intensité du signal acoustique transmis dans le guide peut varier fortement. Cela se visualise sur l'intensité du premier pulse (figure 2.17), l'aire

du carré de la première réflexion de l'interface plexiglas/polyéthylène (Figure 2.13) A_{ref} est donc mesuré afin de normaliser l'aire du carré de la seconde réflexion sur l'interface polyéthylène/pâte A (Figure 2.18).

On a donc :

$$\text{Équation 2.46 : } r^2 = R = \frac{A/A_{ref}}{A_0/A_{ref0}} = \frac{\int I^2(t)dt}{\int I^2(t)dt} \Bigg|_{2^{nd} \text{ pulse}} \Bigg|_{1^{er} \text{ pulse}} = \frac{\int I^2(t)dt}{\int I^2(t)dt} \Bigg|_{2^{nd} \text{ pulse(air)}} \Bigg|_{1^{er} \text{ pulse(air)}}$$

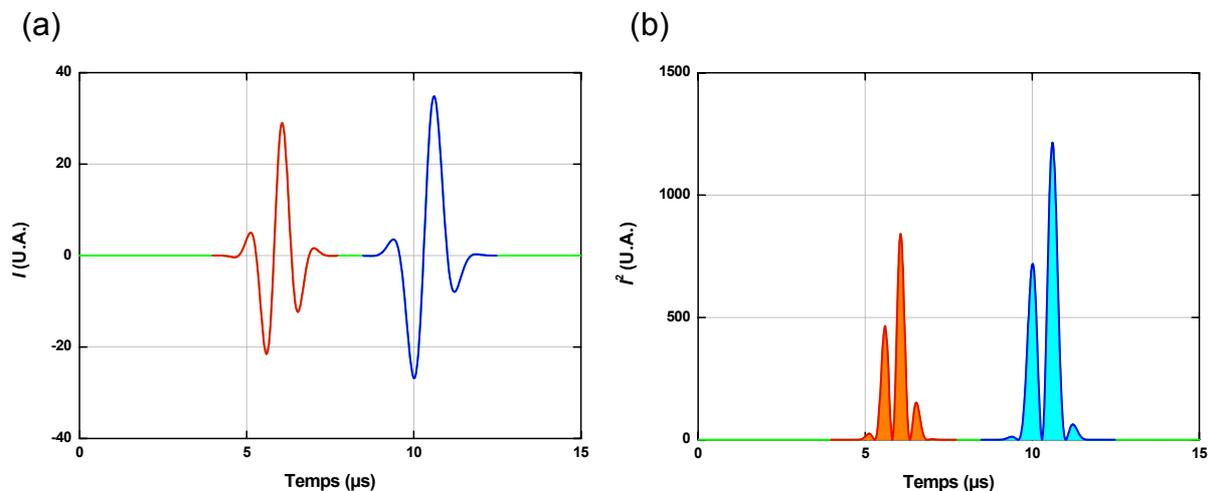


Figure 2.18 : Passage de l'intensité (a) à l'énergie (b) des impulsions sonores $Aire(pulse^2) \propto \text{énergie}$

Détermination du module de cisaillement

Lors de la mise en place d'un échantillon, nous pouvons observer un déphasage des impulsions ultrasonores par rapport à l'état de référence à vide. Ce déphasage donne accès aux parties réelle et imaginaire du module de cisaillement. Nous pouvons faire l'analogie avec les relations utilisées en rhéologie classique :

$$\text{Équation 2.47 : } G^* = Ge^{i\phi} = G' + iG'' = \frac{Z_{t,b}^2}{\rho_b} = \frac{Z_{t,a}^2}{\rho_b} \left(\frac{1+r^*}{1-r^*} \right)^2$$

avec :

$$\text{Équation 2.48 : } r^* = re^{i\theta}$$

Ainsi, en plus de la détermination de $|G^*|$, il est possible de déterminer les modules de gain G' et de perte G'' , par la mesure de la phase θ du coefficient de réflexion. Cette perspective intéressante est néanmoins limitée par l'erreur sur la détermination

de la phase entraînant des fluctuations de plusieurs décades sur G' et G'' , sans pour autant affecter la valeur de $|G^*|$. Avec la collaboration de Laurent Duval, plusieurs tentatives ont été menées afin d'améliorer le traitement du signal. Néanmoins, celles-ci se sont révélées infructueuses. Nous limiterons donc notre étude au suivi de $|G^*|$.

2.3.5.4. Gamme d'étude

La méthode USWR offre la possibilité de suivre le module de cisaillement à haute fréquence (1 MHz) sur plusieurs décades de module et sur une longue durée. La prise du matériau dans la cellule n'altère pas la continuité de la mesure. Par contre, en cas de retrait du matériau, s'il y a une perte d'adhérence à l'interface de mesure, ceci entraîne la fin du suivi mécanique.

La méthode USWR se distingue de la rhéologie classique par la zone de fréquence d'étude. En effet, par mesure ultrasonore la zone d'étude varie de 10^4 à 10^8 Hz, selon les transducteurs piézoélectriques utilisés ; alors qu'en rhéologie la gamme de fréquence accessible varie de 10^{-1} à 10^2 Hz. La comparaison de grandeurs mécaniques obtenues en rhéologie et par l'USWR est compliquée par l'absence d'huile de calibration sur de larges gammes de fréquences.

2.4. Conclusion

Les caractéristiques techniques requises pour que les géopolymères puissent prétendre devenir une alternative aux ciments pétroliers nécessitent la compréhension de plusieurs phénomènes. La première contrainte à dépasser pour une utilisation des géopolymères comme matériau de cimentation de puits est sa mise en place et sa prise en fond de puits. Cette thèse est donc focalisée sur la compréhension des caractéristiques rhéologiques des pâtes de géopolymères, et sur la cinétique de géopolymérisation.

Ces phénomènes complexes, pour espérer être éludés, nécessitent l'étude d'un système modèle, formulé à partir de matériaux purs, à l'aide d'un protocole respecté rigoureusement. L'ensemble des matériaux utilisés, des protocoles de préparation et des méthodes expérimentales complexes appliquées à notre étude a été présenté dans ce chapitre. Les différentes techniques présentées pouvant être utilisées dans les différents chapitres de cette thèse, il semblait important de réunir dans un

chapitre la démarche ayant conduit au choix des matériaux avec leurs caractérisations, ainsi que la description des techniques expérimentales utilisées.