

## D. RESULTATS EXPERIMENTAUX : PRESENTATION ET INTERPRETATION

Les empilements consolidés ont été caractérisés géométriquement à l'aide des deux méthodes décrites précédemment après avoir analysé leurs propriétés d'écoulement puis leurs propriétés électriques. Avant de présenter les résultats concernant la caractérisation géométrique, nous allons nous intéresser à la caractérisation des billes de verre utilisées pour réaliser les empilements.

### I. Caractérisation des billes de verre

Le seul renseignement indiqué par le fournisseur, concerne la densité  $D_e$  des billes : elle est de 2,49 quelle que soit leur taille.

La caractérisation effectuée dans notre laboratoire porte d'une part sur la granulométrie des billes obtenue après tamisage et d'autre part sur la composition chimique de ces billes.

#### 1. Distributions granulométriques

Elles sont déduites des mesures faites, par analyse d'image, sur la phase granulaire des champs prélevés sur une coupe d'un empilement non fritté de billes de verre.

##### *a. Distribution par ouverture linéaire (cf. § C.II.2.b.β. et δ.)*

La distribution en nombre des intercepts a été établie, pour les billes de verre de diamètre  $D_{p1}$ , pour des valeurs de  $l$  variant de 0 à 100  $\mu\text{m}$  avec un pas de 5  $\mu\text{m}$ . Sa valeur moyenne  $\bar{l}_n$  et l'erreur faite sur la mesure de  $\bar{l}_n$  conduisent d'après la relation C.II.15., à un diamètre moyen des particules  $\bar{D}_{p1}$  égal à  $53,4 \pm 0,4 \mu\text{m}$ .

Pour des billes de diamètre  $D_{p2}$ , elle a été établie pour des valeurs de  $l$  variant de 0 à 800  $\mu\text{m}$  avec un pas de 20  $\mu\text{m}$ . Sa valeur moyenne conduit à un diamètre moyen des particules  $\bar{D}_{p2}$  égal à  $292,9 \pm 5,4 \mu\text{m}$ .

Dans les deux cas, le diamètre moyen des particules est un peu plus faible que la moyenne de la tranche. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au cours du tamisage, les particules de taille supérieure à l'ouverture du tamis correspondant à la limite supérieure de la tranche sont toutes éliminées. Par contre, des particules de taille inférieure à l'ouverture du tamis correspondant à la limite inférieure de la tranche granulométrique peuvent ne pas être éliminées lors du tamisage, conduisant ainsi à une valeur moyenne de la taille des particules plus faible que celle obtenue en faisant la moyenne arithmétique.

##### *b. Distribution selon la méthode de Saltykov*

Les résultats ainsi que leurs commentaires sont présentés en annexe 5.

Nous retiendrons que la répartition granulométrique du lot de billes de verre de diamètre  $D_{p1}$  est parfaitement monomodale, centrée autour d'une valeur moyenne  $\bar{D}_{p1} = 55 \mu\text{m}$ . Par contre, dans le lot de billes de verre de diamètre  $D_{p2}$ , figurent également de petites particules -de diamètre inférieur à 200  $\mu\text{m}$ - qui ne sont pas passées au

travers des mailles du tamis. Elles sont sans doute responsables de la faible valeur de la taille moyenne obtenue :  $\bar{D}_{p_2} = 280 \mu\text{m}$ .

## 2. Composition chimique

Une analyse chimique des billes de verre de diamètre  $D_{p_1}$  et  $D_{p_2}$  a été effectuée au Service Central d'Analyse du C.N.R.S. de Lyon. Les éléments essentiels supposés intervenir dans la composition des billes tels que le silicium, le sodium, le calcium, le magnésium, le potassium, le fer et l'aluminium, ont été dosés. Présentés sous forme d'oxydes, ils conduisent aux teneurs indiquées dans le tableau D.I.1. Les résultats montrent que la composition chimique des billes diffère selon leur taille : les particules de diamètre  $D_{p_2}$  sont beaucoup plus riches en silice que celles de diamètre  $D_{p_1}$ . Cette différence de composition explique la différence de comportement observée face à l'acide fluorhydrique (annexe 6).

Tous les éléments n'ayant pas été dosés, il n'est pas surprenant de constater que la composition chimique des billes de diamètre  $D_{p_1}$  n'est pas parfaitement connue.

% massique	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO
$D_{p_1}$	57,4	12,7	9,4	3,7	0,9	0,5	0,3	< 0,1
$D_{p_2}$	74,6	12,5	9,2	3,8	0,7	0,2	0,2	< 0,1

Tableau D.I.1. : Composition chimique des billes de verre.

## II. Caractérisation des empilements consolidés par porosimétrie au mercure

Nous rappelons que seuls les empilements consolidés réalisés à partir des billes de verre de diamètre  $D_{p_1}$  ont pu être caractérisés par cette méthode (cf. § C.I.3.). Chacune des grandeurs accessibles par cette technique (cf. § C.I.2.) fait l'objet des paragraphes suivants.

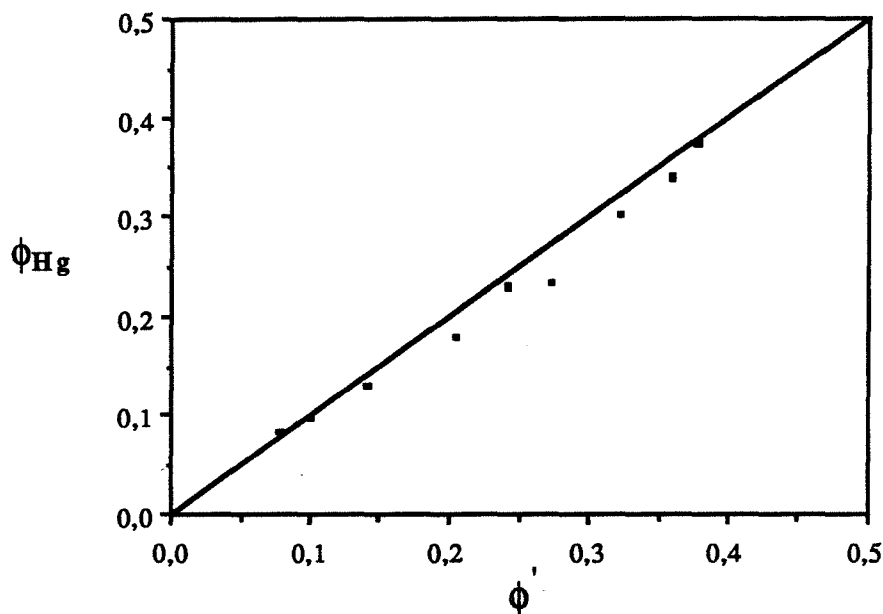
### 1. Caractérisation de l'espace poreux

#### a. Porosité

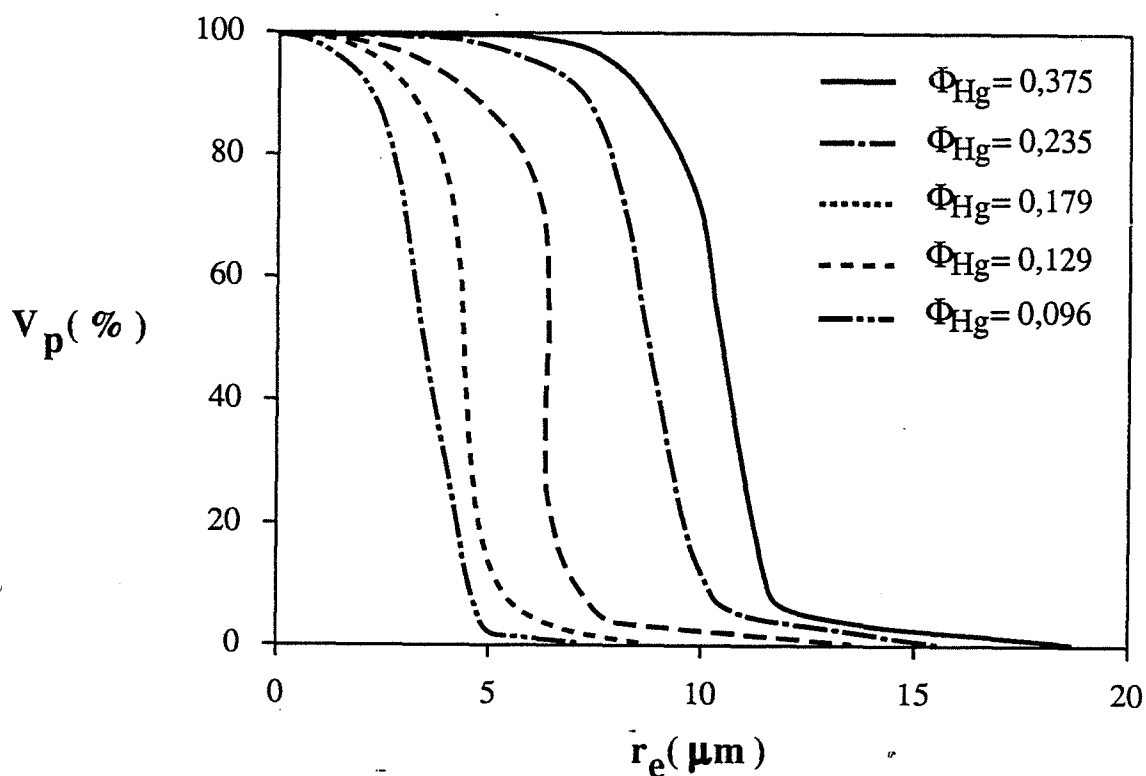
Avant toute chose, il est bon de remarquer (Figure D.II.1.) que la porosité  $\phi_{\text{Hg}}$  mesurée par porosimétrie au mercure est quasiment identique à celle obtenue au L.C.P.C. :  $\phi_{\text{Hg}}$  est très légèrement inférieure à  $\phi'$ . Ce léger écart est acceptable et montre que la technique de pesée utilisée pour mesurer  $\phi'$  est fiable.

#### b. Distribution de taille de pores

Elle présente une allure globalement identique d'un échantillon à l'autre (Figure D.II.2.) : dans tous les cas, elle est monomodale et étroite. Le domaine de variation des rayons d'entrée des pores est fonction de la porosité globale de l'échantillon. Il s'étend entre 7 et 15  $\mu\text{m}$  pour des porosités de l'ordre de 0,30 et entre 0,1 et 5  $\mu\text{m}$  pour des porosités voisines de 0,10.



**Figure D.II.1. :** Variation de la porosité  $\phi_{\text{Hg}}$  mesurée par porosimétrie au mercure en fonction de celle obtenue au L.C.P.C. sur les échantillons de la série I ( $50 < D_{p_1} < 62 \mu\text{m}$ ). La droite représentée correspond à la première bissectrice.



**Figure D.II.2. :** Distributions de taille de pores, obtenues par porosimétrie au mercure, des échantillons de la série I ( $50 < D_{p_1} < 62 \mu\text{m}$ ).

Par ailleurs, le rayon d'entrée moyen  $\bar{r}_e$  diminue linéairement (il est divisé par 3 environ) lorsque la porosité  $\phi_{Hg}$  décroît de 0,40 à 0,10 (Figure D.IV.1.c.) alors que l'écart type  $\sigma(r_e)$  de la distribution de taille de pores demeure constant (voisin de 0,16  $\mu\text{m}$ ) pour des porosités variant de 0,35 à 0,25 puis diminue (de 0,16 à 0,08  $\mu\text{m}$ ) lorsque la porosité passe de 0,25 à 0,10.

### ***c. Interprétation***

Cette dernière observation laisse supposer que la distribution de taille de pores ne fait que se décaler vers des rayons de pores plus petits lorsque la porosité décroît de 0,40 à 0,25 : ainsi, dans ce domaine de porosité, tout se passe comme si la structure des empilements frittés résultait d'un rapprochement (isotrope) des particules de l'empilement non consolidé initial, pouvant conduire, dans certains cas, à la formation puis à la croissance de cous entre les grains.

La poursuite d'un tel phénomène dans un domaine où la porosité est plus faible (de 0,25 à 0,10), n'est pas incompatible avec les résultats observés. En effet, au-delà d'une distance critique, le rapprochement des particules entre elles peut rendre inaccessible au mercure, certaines cavités poreuses résultant de l'accolement de plusieurs grains ou de plusieurs amas, conduisant ainsi à une diminution, de plus en plus sensible, de l'écart-type de la distribution.

## **2. Caractérisation de l'interface**

Elle est déduite de la mesure, moyennant un modèle de la forme des pores, de la surface volumique du solide  $S'_v$ . Cette dernière, dans le cas d'un modèle cylindrique, demeure constante pour des porosités comprises entre 0,40 et 0,25 puis diminue lorsque la porosité passe de 0,25 à 0,10 (Figure D.IV.2.a.).

Aucune interprétation de cette variation ne sera donnée : elle n'a d'intérêt que pour la comparaison des résultats obtenus par analyse d'image qui, eux, sont déduits d'une mesure directe (Figure D.IV.3.).

## **3. Conclusion**

La caractérisation des empilements consolidés par porosimétrie au mercure montre que le rayon moyen  $\bar{r}_e$  d'entrée des pores décroît linéairement lorsque la porosité diminue, alors que, dans les mêmes conditions, la surface volumique du solide  $S'_v$  et l'écart type des distributions de taille de pores  $\sigma(r_e)$  restent constants pour des porosités supérieures à 0,25 puis diminuent si la porosité passe de 0,25 à 0,10.

## **III. Caractérisation des empilements par analyse d'image**

Tous les empilements, consolidés ou non, réalisés à partir des billes de verre de diamètre  $D_{p1}$  et  $D_{p2}$  ( $50 < D_{p1} < 62 \mu\text{m}$  et  $290 < D_{p2} < 320 \mu\text{m}$ ) ont été caractérisés par cette

méthode. Toutes les grandeurs mesurées par cette méthode, à l'exception de la surface volumique du solide, ont été évaluées en privilégiant la phase poreuse (ainsi, les notations de la partie C.II. pourront être simplifiées : la phase X n'apparaîtra plus) et en utilisant soit nos propres logiciels (pour ce qui est de la distribution de taille par ouverture bidimensionnelle et de la courbure moyenne) soit ceux présentés par Missiaen (thèse, p. 203).

Dans cette partie, les résultats proposés sont répertoriés tout d'abord selon la phase qu'ils caractérisent (phase poreuse ou interface pore-grains). Chaque grandeur retenue est ensuite évaluée dans le cas des échantillons de la série I puis de la série II. Sa valeur mesurée sur les empilements non consolidés de billes de verre de diamètre  $D_{p1}$  et  $D_{p2}$  réalisés au Laboratoire et non au L.C.P.C., est également reportée si possible ; elle correspond à des porosités de 0,41 et 0,38 respectivement.

## 1. Caractérisation de l'espace poreux

### a. Porosité

Dans le cas des empilements consolidés de la série I, la porosité mesurée par analyse d'image  $\phi_{AI}$  diffère légèrement de celle obtenue par le L.C.P.C. (Figure D.III.1.a.). Les écarts (inférieurs à 5 %) observés dans certains cas, sont vraisemblablement liés à la médiocre qualité des images vidéo obtenues sur les échantillons de cette série (cf. § C.II.3.c.).

Dans le cas des échantillons consolidés de la série II, la porosité  $\phi_{AI}$  est identique à  $\phi'$  (généralement inférieure à  $\phi'$ ) (Figure D.III.1.b.).

Ces deux remarques illustrent l'importance prise par la qualité des images vidéo dans une telle technique.

### b. Distribution de taille de pores obtenue par ouverture linéaire

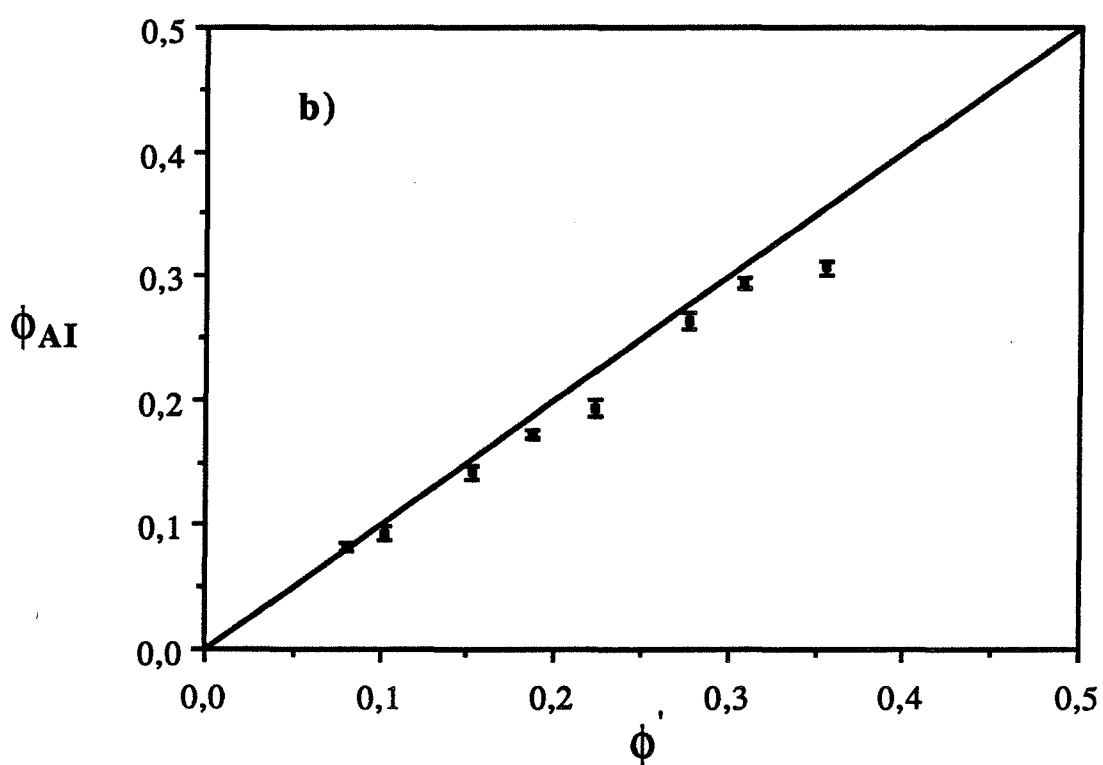
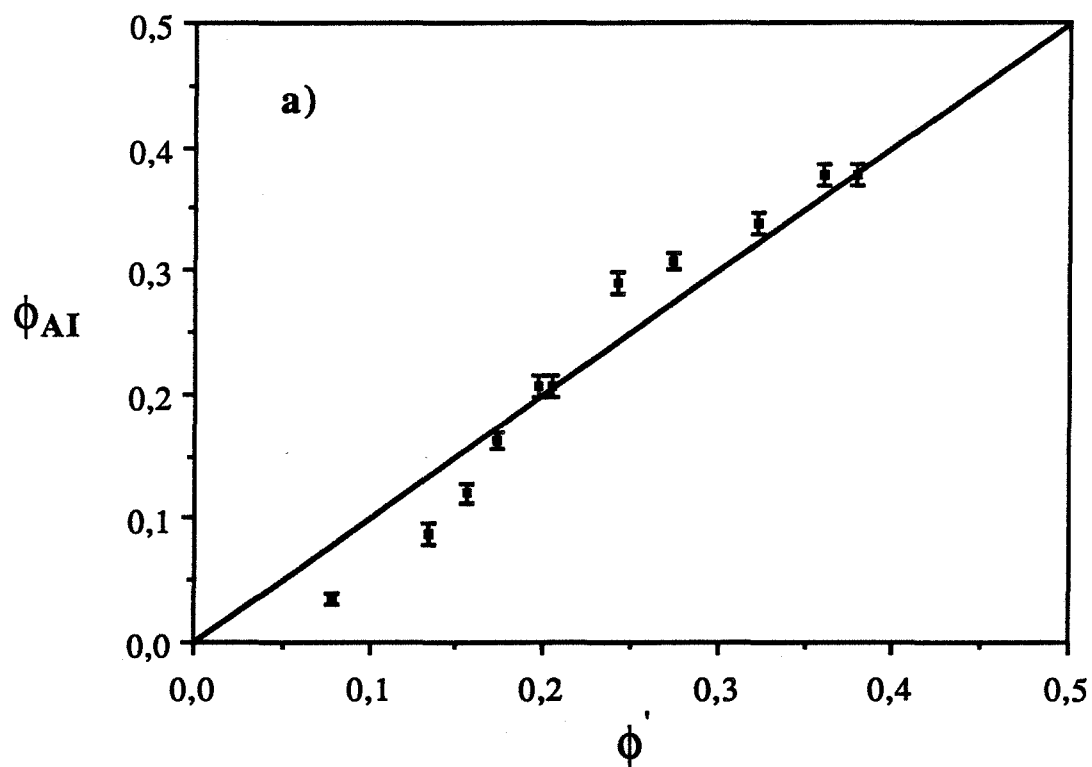
Quelle que soit la porosité de l'échantillon, de la série I ou II, cette distribution est monomodale et d'autant plus étendue que la porosité est élevée (cf. Figures D.III.2. et 3.). Elle a été établie à partir d'au moins 10 points (respectivement 20 points) de mesure pour les échantillons de la série I (respectivement II).

#### $\alpha$ . Intercept moyen et écart type

Cependant, l'évolution, en fonction de la porosité, de l'intercept moyen  $\bar{l}$  et de l'écart type de la distribution diffère d'une série à l'autre d'échantillons.

Dans le cas des échantillons de la série I ( $50 < D_{p1} < 62 \mu\text{m}$ ), l'intercept moyen  $\bar{l}$  reste constant pour des fortes porosités ( $0,35 < \phi_{AI} < 0,40$ ) puis chute brutalement lorsque la porosité décroît de 0,35 à 0,20 pour atteindre, semble-t-il, une valeur limite pour des porosités inférieures à 0,20 (cf. Figure D.IV.2.a.). L'écart type  $\sigma(l)$  de cette distribution suit les mêmes variations, en fonction de la porosité, que  $\bar{l}$  : pour des fortes porosités, il est de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ , pour les faibles porosités, il oscille autour de 20  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas des échantillons de la série II, l'intercept moyen  $\bar{l}$ , de même que l'écart type  $\sigma(l)$  de la distribution, décroît linéairement lorsque la porosité diminue de 0,40 à 0,10 (cf. Figure D.III.4.a.) :  $\bar{l}$  est divisé par 2 alors que  $\sigma(l)$  passe de 150 à 70  $\mu\text{m}$ . Un résultat analogue a été observé par Coronel (p. 42) lors du frittage de billes de verre de 100  $\mu\text{m}$  environ.



**Figure D.III.1. : Variation de la porosité mesurée par A.I. en fonction de  $\phi'$  dans le cas des échantillons des séries I (a) et II (b). La droite représentée correspond à la première bissectrice.**

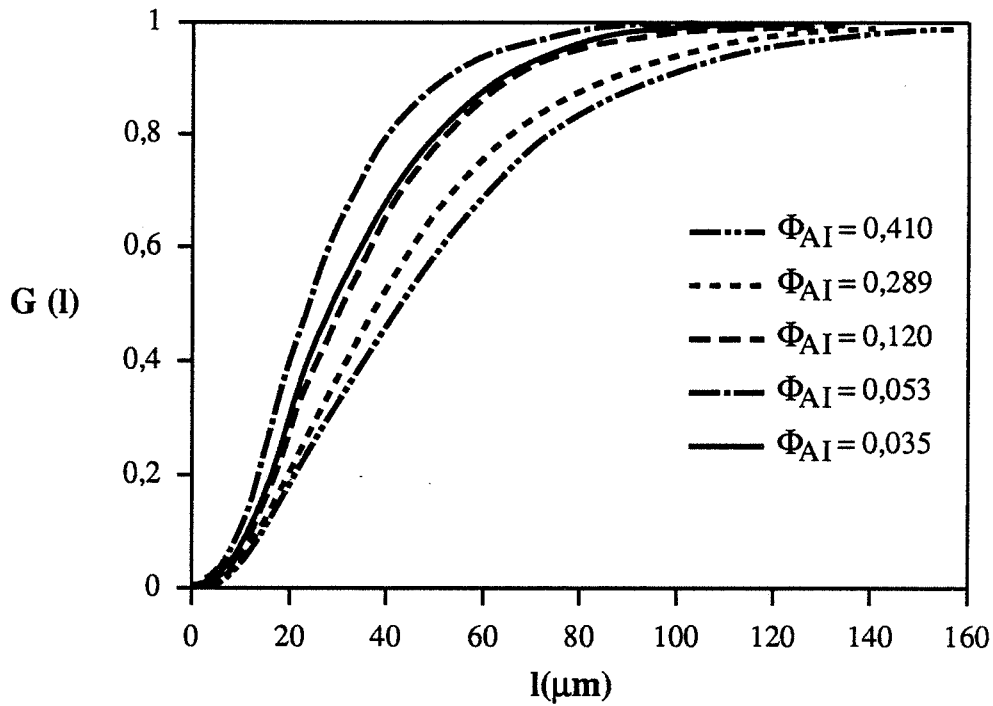


Figure D.III.2. : Distributions de taille de pores obtenues par ouverture linéaire sur l'espace poreux des échantillons de la série I ( $50 < D_{p1} < 62 \mu\text{m}$ ) de porosité  $\Phi_{AI}$ .

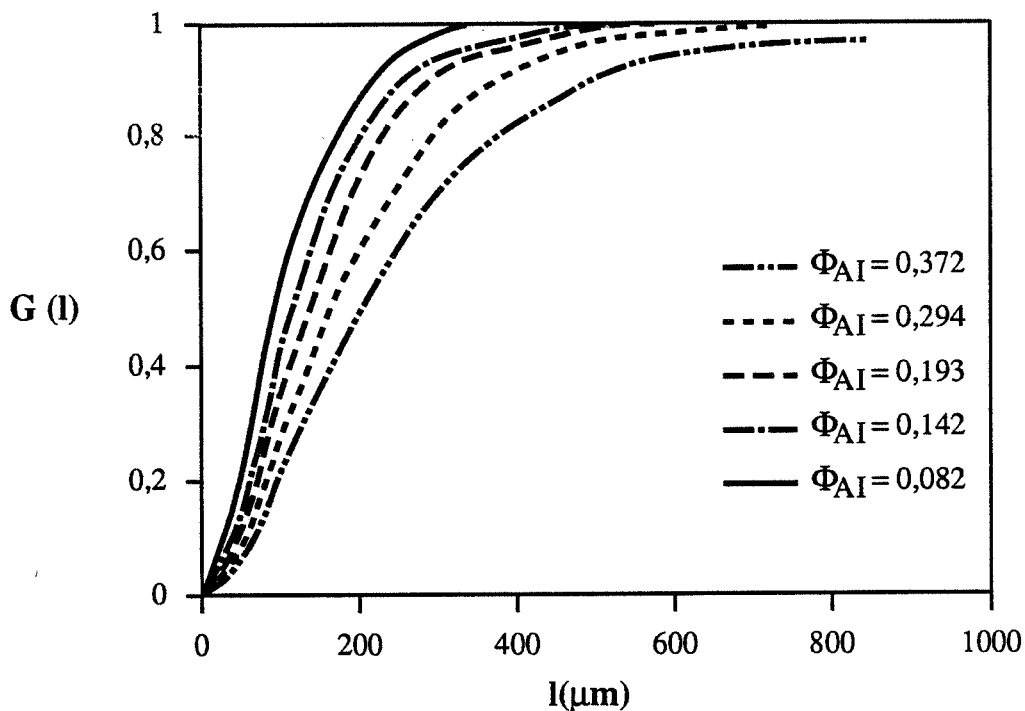


Figure D.III.3. : Distributions de taille de pores obtenues par ouverture linéaire sur l'espace poreux des échantillons de la série II ( $290 < D_{p2} < 320 \mu\text{m}$ ) de porosité  $\Phi_{AI}$ .

### $\beta$ . La fonction étoile

Son évolution en fonction de  $\phi_{AI}$  diffère elle aussi notablement d'une série à l'autre. Dans le cas des échantillons de la série I, la fonction étoile  $St$  varie, en fonction de la porosité, de la même façon que  $\bar{I}$  : elle oscille autour de  $350 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$ , lorsque la porosité passe de 0,40 à 0,35, puis décroît linéairement de 350 à  $150 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$ , lorsque la porosité diminue de 0,35 à 0,20 et semble ensuite demeurer constante ( $\approx 10^5 \mu\text{m}^3$ ) pour des porosités inférieures à 0,20. Dans le cas des échantillons de la série II, la fonction étoile diminue avec la porosité, d'abord brutalement de  $60$  à  $20 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$  lorsque la porosité passe de 0,40 à 0,30 puis lentement (de  $20 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$  à 0) pour des porosités comprises entre 0,30 et 0,10.

L'étude de la distribution de taille de pores par ouverture linéaire met en évidence une nette différence de l'évolution de la texture poreuse en fonction de la porosité globale, des échantillons de la série I et II. Afin de vérifier que cette différence est indépendante de la méthode de caractérisation, essayons maintenant d'analyser la texture poreuse par une autre méthode, en établissant pour chaque échantillon, la distribution de taille de pores obtenue par ouverture bidimensionnelle.

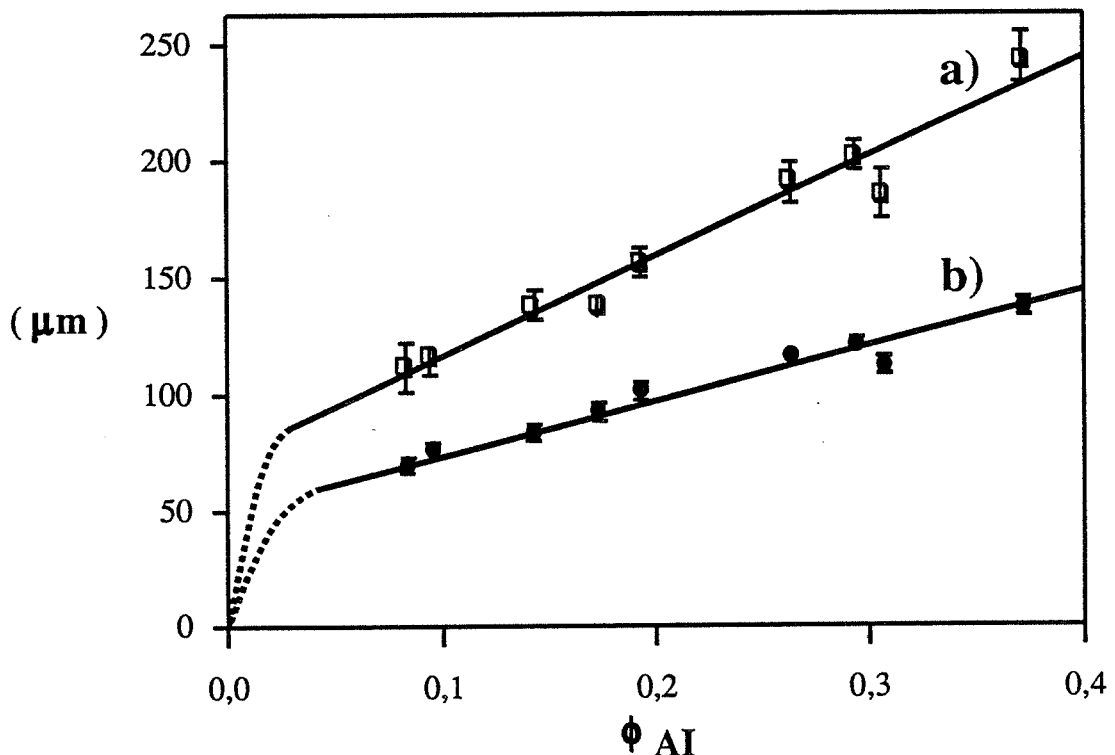


Figure D.III.4. : Variation, en fonction de la porosité mesurée par A.I., de l'intercept moyen  $\bar{I}$  (a) et du diamètre moyen  $\bar{\delta}$  du disque inclus (b) de l'espace poreux des échantillons de la série II ( $290 < D_{p2} < 320 \mu\text{m}$ ).



### *c. Distribution de taille de pores obtenue par ouverture bidimensionnelle*

Ici aussi, quelles que soient la porosité de l'échantillon et la série à laquelle il appartient, la distribution présente la même allure que celle obtenue par ouverture linéaire. Elle est monomodale ; elle est d'autant plus étendue que la porosité est élevée.

Là encore, l'évolution, en fonction de la porosité, du diamètre moyen  $\bar{\delta}$  du disque inclus diffère d'une série à l'autre. Pour la série I,  $\bar{\delta}$  reste constant lorsque la porosité passe de 0,40 à 0,35 puis diminue lorsque la porosité décroît de 0,35 à 0,20 et oscille autour d'une valeur limite quand la porosité est inférieure à 0,20 (Figure D.IV.2.b.). Pour la série II,  $\bar{\delta}$  décroît linéairement lorsque la porosité diminue. Il est divisé par 2 environ si la porosité passe de 0,40 à 0,10 (Figure D.III.4.b.).

Le tracé de la courbe  $\sigma(\delta)$  en fonction de  $\phi_{AI}$ , non rapporté ici, montre qu'ici aussi, l'écart type de la distribution suit le même type de variation que le diamètre moyen  $\bar{\delta}$  correspondant. Dans le cas de la série I,  $\sigma(\delta)$  oscille autour de 15  $\mu\text{m}$  pour des fortes porosités puis décroît pour tendre vers 11  $\mu\text{m}$  à partir des porosités inférieures à 0,20.

Dans le cas de la série II,  $\sigma(\delta)$  diminue linéairement (de 60 à 40  $\mu\text{m}$ ) lorsque la porosité passe de 0,40 à 0,10.

### *d. Conclusion*

Quelle que soit la méthode de caractérisation utilisée, la texture poreuse évolue, en fonction de la porosité, de façon différente d'une série d'échantillons à l'autre.

Dans le cas des échantillons de la série I, trois domaines de porosité sont à distinguer. Deux à l'intérieur desquels la texture poreuse n'évolue pas ou peu en fonction de la porosité, correspondent à des porosités comprises entre 0,35 et 0,40 d'une part et entre 0,10 et 0,20 d'autre part ; la texture poreuse est bien entendu différente d'un domaine à l'autre. Le troisième domaine permet de passer de façon continue de la texture du début de frittage à celle obtenue en fin de frittage : il correspond à des porosités comprises entre 0,20 et 0,35.

Dans le cas des échantillons de la série II, la texture poreuse évolue de façon continue et monotone en fonction de la porosité. L'intercept moyen  $\bar{I}$  et le diamètre moyen du disque inclus  $\bar{\delta}$  sont divisés par deux environ lorsque la porosité décroît de 0,40 à 0,10.

Cette différence de comportement ne peut être totalement attribuée, à notre avis, aux difficultés rencontrées lors de l'acquisition des images caractérisant les échantillons de la série I. Elle peut être également liée au mode de préparation des échantillons. Même si ce dernier est identique pour tous les échantillons, il peut rendre possible certains types de réarrangements dans un cas et pas dans l'autre. Prenons pour exemple les effets de voûte : ne se formeraient-ils pas plus facilement (donc ne seraient-ils pas plus probables ?) à l'intérieur d'un empilement de billes de faible taille que dans un empilement de grosses particules sphériques ? Si tel était le cas, non seulement l'existence des valeurs limites de  $\bar{I}$  et  $\bar{\delta}$  obtenues pour des porosités inférieures à 0,20 mais aussi celle du palier observé pour de fortes valeurs de  $\phi_{AI}$  sur les

courbes  $\bar{I}(\phi_{AI})$  et  $\bar{\delta}(\phi_{AI})$  seraient justifiées : si les voûtes sont instables mécaniquement, des réarrangements peuvent intervenir au début du frittage ; si au contraire, elles sont stables, même après frittage, des cavités poreuses isolées peuvent demeurer.

Voyons maintenant si cette différence d'évolution en fonction de la porosité, de la texture poreuse entre les échantillons de la série I et II se retrouve sur la variation des grandeurs caractérisant l'interface.

## 2. Caractérisation de l'interface

Elle est obtenue ici par deux mesures :

- la surface volumique du solide  $S'_V$  définie comme le rapport de la surface des grains et du volume des grains
- la courbure moyenne évaluée en privilégiant la phase poreuse

### a. La surface volumique du solide : $S'_V$

#### α. Résultats expérimentaux

Quelle que soit la série étudiée,  $S'_V$  décroît linéairement avec la porosité (figure D.III.5.). Un léger décalage à la droite expérimentale est toutefois visible pour des échantillons de la série I de forte porosité, de même qu'un léger décalage de l'ordonnée à l'origine est observé uniquement dans le cas de la série II. En toute rigueur, la droite doit passer par l'origine.

Une approche semi-empirique consiste à dire que le coefficient de la droite  $S'_V(\phi_{AI})$ ,

est égal à  $\frac{3}{\bar{R}_p \phi^0}$  si  $\phi^0$  est la porosité de l'empilement non consolidé. En effet, il est facile

d'établir que  $S'_V = \frac{3}{\bar{R}_p}$  avant frittage. Dans ces conditions, nous avons établi la loi semi-empirique suivante, établie dans le cas d'empilements de billes de verre uniquement :

$$S'_V = \frac{3}{\bar{R}_p} \frac{\phi}{\phi^0} \quad (\text{D.III.1.})$$

dans laquelle :  $S'_V =$  surface de grains/volume de grains  
 $\bar{R}_p :$  rayon moyen des particules constituant l'empilement initial  
 $\phi, \phi^0 :$  porosités de l'empilement consolidé et avant frittage.

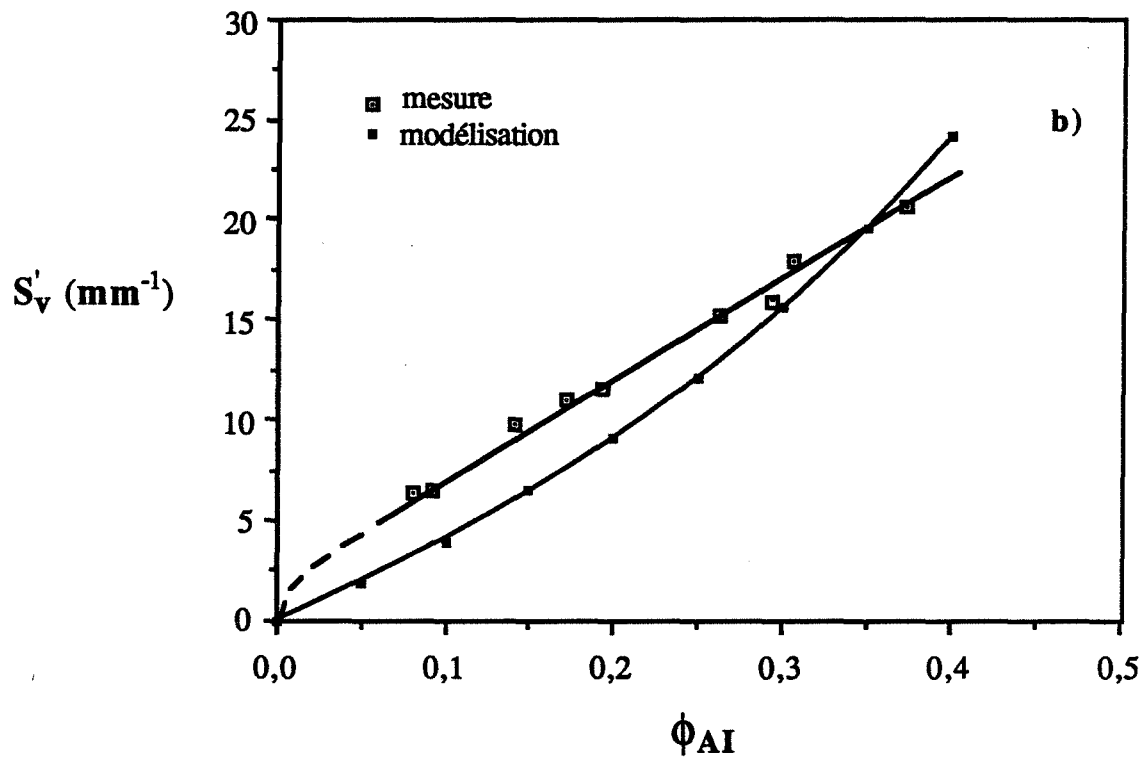
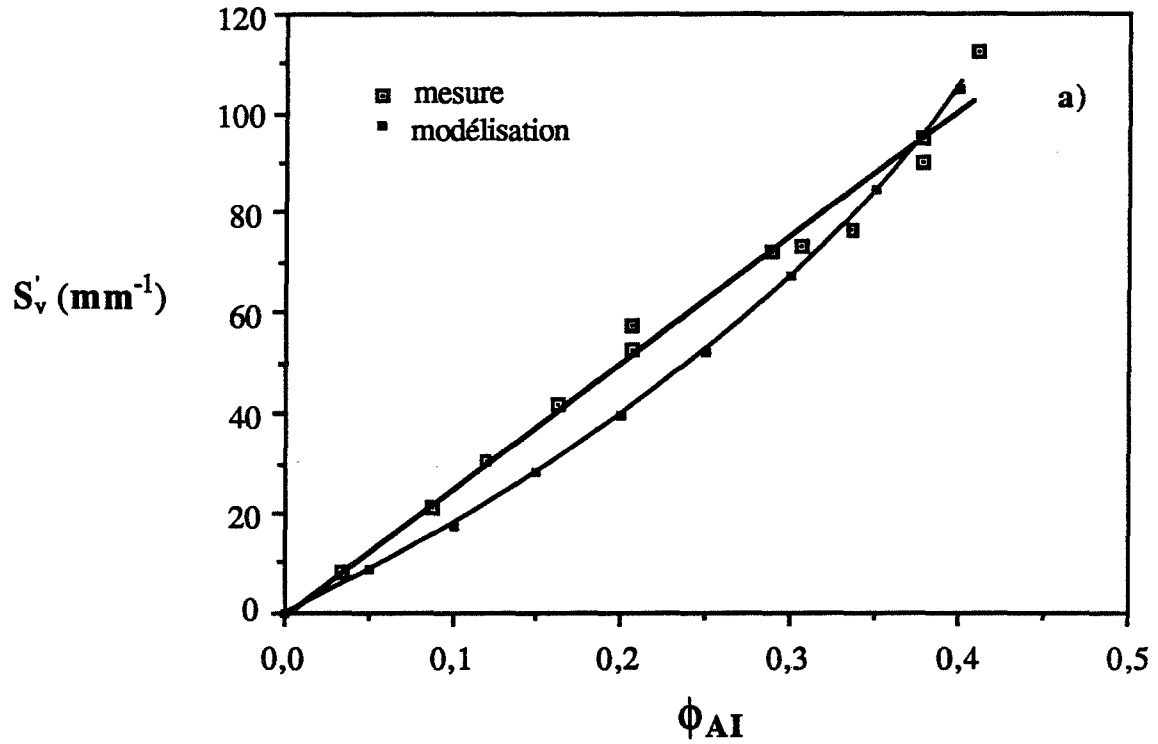


Figure D.III.5. : Variation, en fonction de la porosité mesurée par A.I., de la surface volumique du solide  $S'_v$  obtenue par A.I. sur les échantillons des séries I (a) et II (b). Comparaison des courbes expérimentale et déduite du modèle.

### β. Modélisation

Dans le seul but de comprendre la variation de  $S_v$  en fonction de la porosité, nous avons cherché à modéliser, d'un point de vue purement géométrique, la réaction de frittage.

Pour ce faire, nous considérons que l'empilement initial (avant frittage) est constitué de  $N_b$  billes identiques, de rayon  $R_p$ . Par la suite, nous attribuerons l'exposant 0 aux grandeurs correspondant à l'empilement initial, les grandeurs sans exposant correspondent à l'empilement fritté. Les volumes poreux et granulaire de l'empilement initial sont alors notés  $V_p^0$  et  $V_g^0$  :

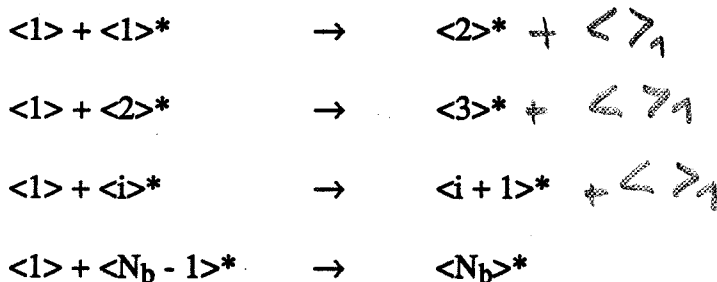
$$V_g^0 = N_b \cdot \frac{4}{3} \pi (R_p)^3 \quad (\text{D.III.2.})$$

A chaque particule élémentaire, noté  $\langle 1 \rangle^*$  est associé un volume poreux élémentaire  $V_{p/g}^0$  noté  $\langle \rangle_1$  avec :

$$V_{p/g}^0 = \frac{1}{N_b} V_p^0$$

Nous utiliserons la notation suivante  $\langle 1 \rangle \equiv \langle 1 \rangle^* + \langle \rangle_1$  dans laquelle  $\langle 1 \rangle$  représente l'ensemble d'une particule et son espace poreux élémentaire associé.

Nous supposons alors que la diminution de la porosité qui résulte du frittage est due à la disparition successive de chacun des volumes poreux élémentaires présents dans l'empilement initial. Ainsi, nous schématiserons le phénomène de frittage comme la succession de réactions suivante :



où  $\langle i \rangle^*$  est un amas supposé sphérique et compact formé par l'accolement de  $i$  billes élémentaires.

Le bilan de la réaction qui permet, dans de telles conditions, de passer de l'empilement initial (non consolidé) à l'empilement final (consolidé) supposé résulter de la disparition de  $i$  volumes poreux élémentaires s'écrit donc :

$$(N_b - 1) \langle 1 \rangle + \langle 1 \rangle^* + \langle \rangle_1 \rightarrow (N_b - i) \langle 1 \rangle + \langle i \rangle^*$$

A partir de l'équation de conservation de la matière, nous obtenons :

$$R_{p_i} = i^{1/3} R_p$$

(D.III.4.)

où  $R_{p_i}$  est le rayon de l'amas constitué de  $i$  billes.

Par définition et en utilisant l'équation (D.III.2.), nous avons :

$$S'_V = \frac{(N_b - i) 4 \pi R_p^2 + 4 \pi R_{p_i}^2}{N_b \cdot \frac{4}{3} \pi R_p^3}$$

Soit, après substitution et simplification :

$$S'_V = \frac{3}{R_p} \left[ 1 - \frac{i}{N_b} \left( 1 - \frac{1}{i^{1/3}} \right) \right] \quad (\text{D.III.5.})$$

En supposant :  $1 \gg i^{-1/3}$ , nous pouvons écrire :

$$S'_V = \frac{3}{R_p} \left[ 1 - \frac{i}{N_b} \right] \quad (\text{D.III.6.})$$

Cette hypothèse sera discutée par la suite (en remarque). Cherchons maintenant la relation entre  $S'_V$  et  $\phi$  : pour cela, il faut relier  $i$  et  $\phi$ . Pour ce faire, écrivons que la variation  $\Delta V$  du volume total de l'empilement au cours du frittage est égale d'une part à  $i$  fois le volume poreux élémentaire  $V_{p/g}^0$  (par hypothèse) et d'autre part à la variation du volume poreux (le volume granulaire ne variant pas). Ainsi :

$$\Delta V = -i V_{p/g}^0 \quad (\text{D.III.7.})$$

$$\Delta V = V_p - V_p^0 \quad (\text{D.III.8.})$$

Ces deux équations conduisent à :  $-\frac{i}{N_b} = \frac{\phi - \phi^0}{\phi (1 - \phi)} = V_V^{-1}$  (D.III.9.)

et :  $S'_V = \frac{3 (1 - \phi^0) \phi}{R_p (1 - \phi) \phi^0}$  (D.III.10.)

ou encore :

$$S'_V = S'_V \frac{(1 - \phi^0) \phi}{(1 - \phi) \phi^0} \quad (\text{D.III.11.})$$

Les courbes expérimentales et théoriques de variation de  $S'_V$  en fonction de  $\phi$  sont présentées sur la figure D.III.5. Elles ont été établies, en prenant respectivement les valeurs expérimentales de  $\bar{R}_p$  et de  $\phi^0$  (pour la série I,  $\bar{R}_{p_1} = 27,5 \mu\text{m}$  et  $\phi^0 = 0,41$  ; pour la série II,  $\bar{R}_{p_2} = 140 \mu\text{m}$  et  $\phi^0 = 0,38$ ). Le modèle est semble-t-il mieux adapté pour les échantillons de la série I que pour ceux de la série II.

*Remarque 1 :* L'hypothèse  $1 \gg i^{-1/3}$  est toujours vérifiée, pour des porosités très proches de  $\phi^0$ , si les empilements initiaux sont ceux du L.C.P.C. (et ce quelle que soit la taille des particules) ou ceux réalisés au laboratoire avec des billes de diamètre  $D_{p_1}$  uniquement. Cette hypothèse n'est plus valable si l'empilement est réalisé avec des particules de diamètre  $D_{p_2}$  selon le protocole du laboratoire.

*Remarque 2 :* Ce modèle, même s'il est proche de la réalité, est critiquable à deux titres :

- d'une part, il conduit à une variation non linéaire de la surface volumique  $S'_V$  en fonction de la porosité
- d'autre part, il discrétise l'espace poreux supposant ainsi que le frittage s'effectue de façon discontinue.

Ces deux observations ne sont pas conformes aux phénomènes physiques. Cependant, le modèle proposé met en évidence les limites du modèle de "sphères tangentes" habituellement utilisé pour décrire la géométrie des empilements en début de frittage.

### ***b. L'intégrale de courbure moyenne par unité de volume $M_V$***

La variation de  $M_V$  en fonction de  $\phi_{AI}$  est identique quelle que soit la série étudiée (figure D.III.6.) :  $M_V$  croît d'abord brusquement lorsque la porosité passe de 0,40 à 0,30 puis lentement lorsque la porosité diminue de 0,30 à 0,15. Ce changement de pente, plus marqué dans le cas de la série I que de la série II, coïncide avec le changement de signe de  $M_V$ . Pour des porosités inférieures à 0,15 et tendant vers 0,  $M_V$  décroît et tend vers la valeur 0, par définition (nous rappelons que  $M_V = 2\pi N_A$  :  $N_A$  étant le nombre de connexité par unité d'aire, est nul lorsque la phase poreuse a totalement disparu).

Des résultats similaires ont été présentés par Coronel (figure D.III.8.) et interprétés qualitativement en faisant intervenir différentes étapes dans l'évolution, en fonction de la porosité, de la géométrie de la texture poreuse. Cette interprétation ne sera pas reprise ici car nous estimons que les domaines d'existence des différentes géométries proposées sont trop peu marqués.

### ***c. La courbure moyenne $\bar{H}$***

Quelle que soit la série d'échantillons étudiée, la courbe de variation de  $\bar{H}$  en fonction de  $\phi_{AI}$  est identique :  $\bar{H}$  croît brutalement lorsque la porosité passe de 0,40 à 0,30 puis lentement si la porosité diminue de 0,30 à 0,05. Le changement de pente, ici aussi plus marqué dans le cas des échantillons de la série I que de la série II, coïncide avec le changement de signe de la courbure des pores : ceux-ci sont concaves pour des porosités supérieures à 0,30 et convexes dans les autres cas.

La valeur limite prise par  $\bar{H}$  quand la porosité est celle de l'empilement non consolidé est bien égale, dans les deux cas, à l'inverse du rayon moyen des sphères (cf. § C.II.2.a.β.).

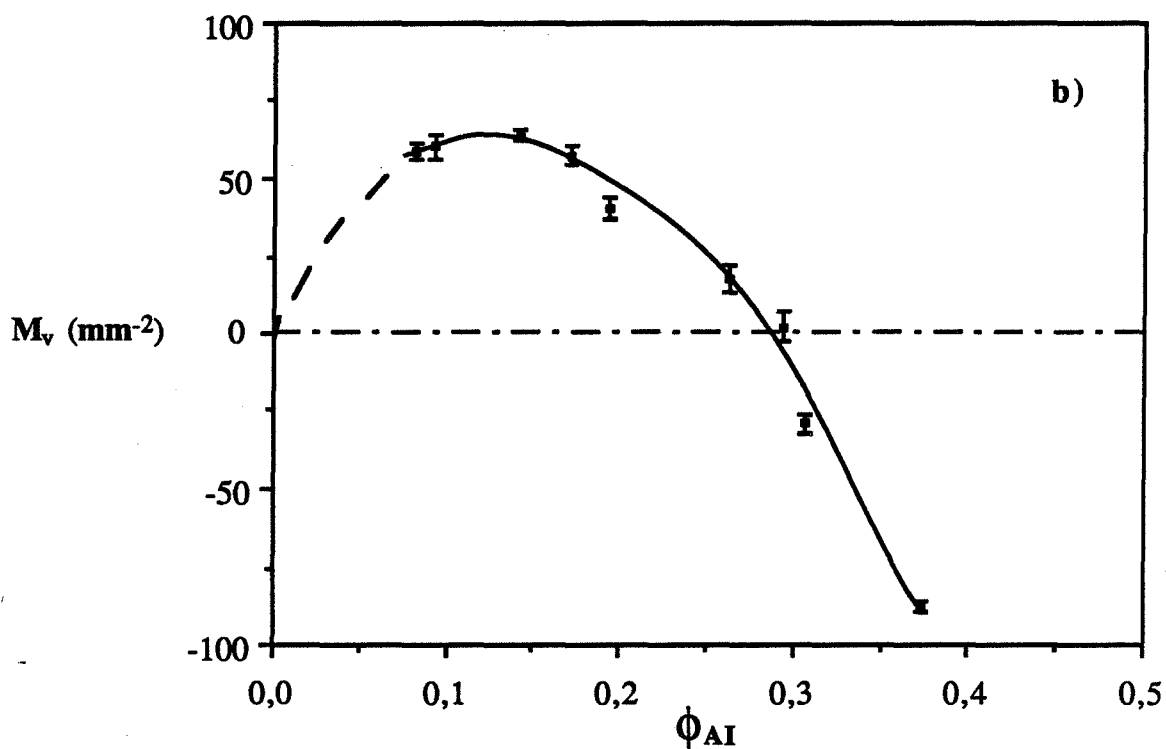
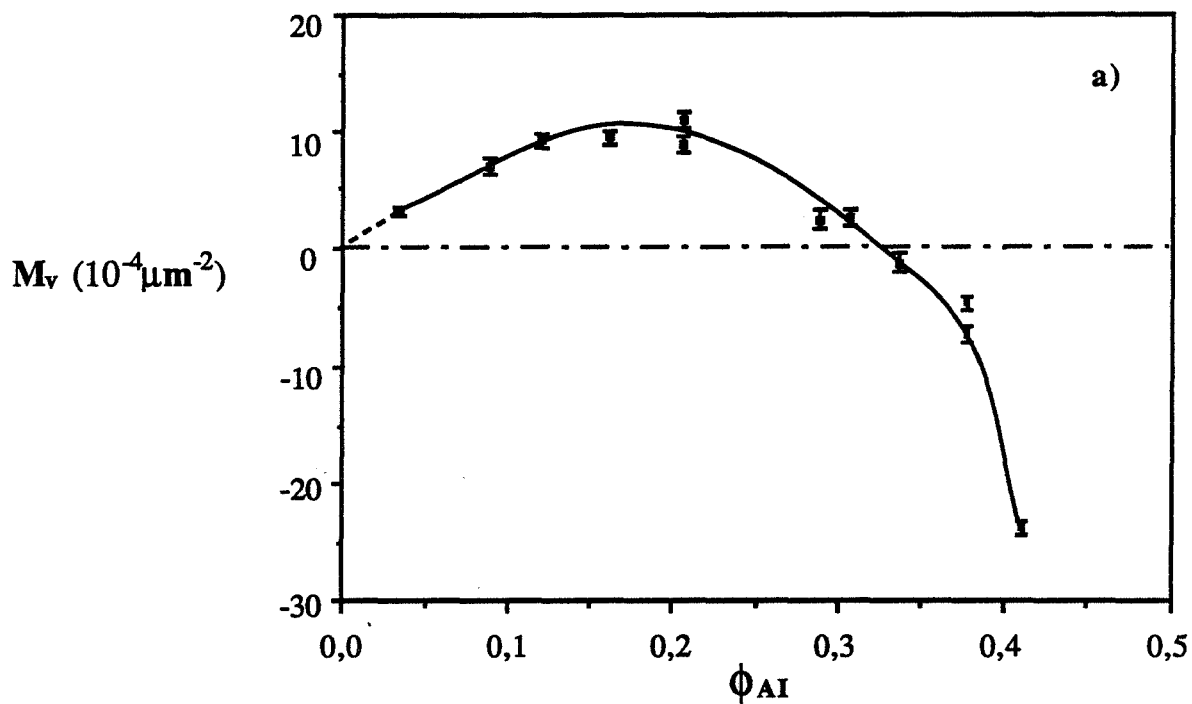


Figure D.III.6. : Intégrale de courbure moyenne par unité de volume, en fonction de la porosité mesurée par A.I. des échantillons des séries I (a) et II (b).

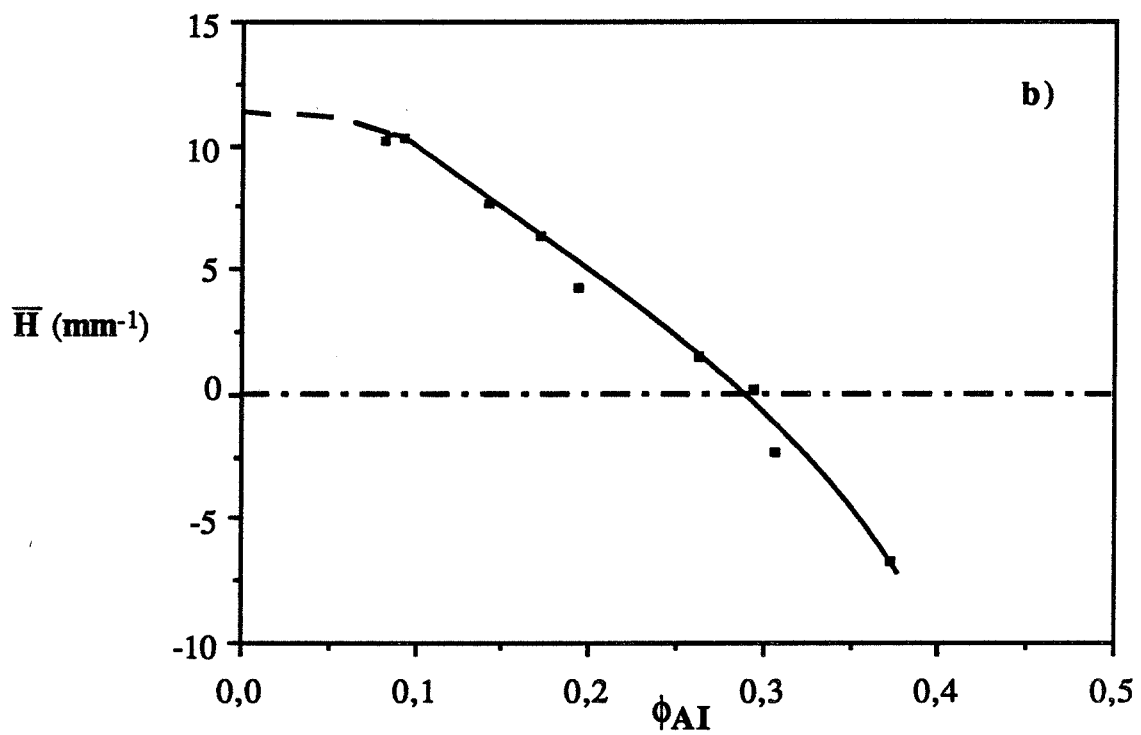
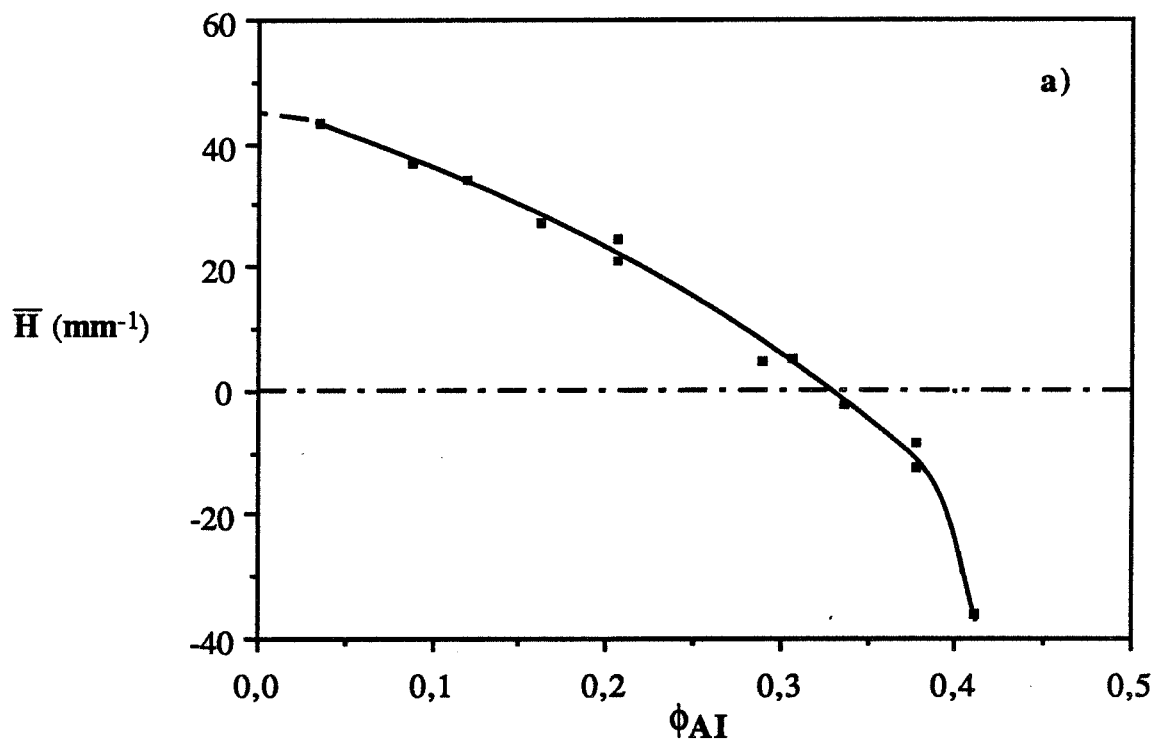
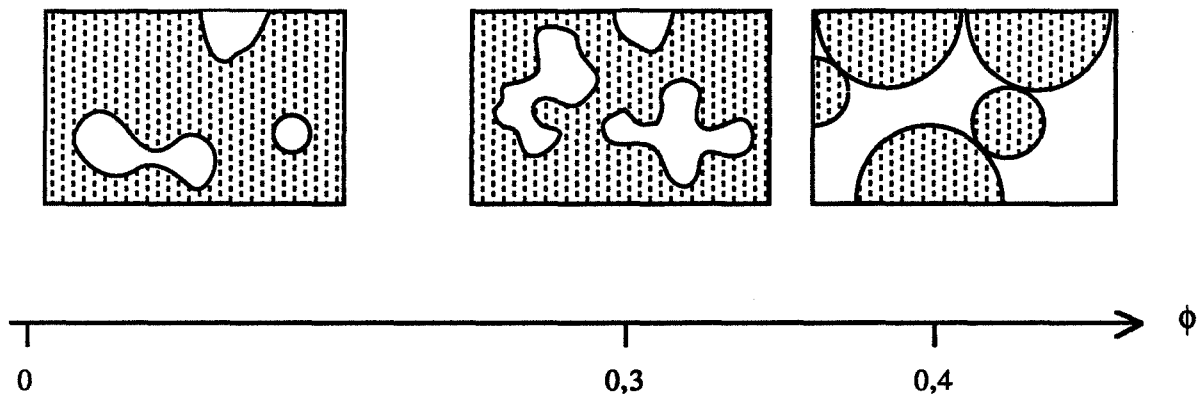


Figure D.III.7. : Courbure moyenne en fonction de la porosité mesurée par A.I. des échantillons des séries I (a) et II (b).



Afin de lever l'indétermination qui nous empêche pour l'instant, de connaître la valeur limite vers laquelle doit tendre  $\bar{H}$  lorsque la porosité tend vers 0, nous avons évalué les dérivées à l'origine des courbes expérimentales  $M_V(\phi_{AI})$  et  $S_V(\phi_{AI})$ . Elles conduisent à une valeur limite de  $\bar{H}$  égale à  $43 \text{ mm}^{-1}$  dans le cas de la série I (figure D.III.7.a.) et à  $10,17 \text{ mm}^{-1}$  dans le cas de la série II (figure D.III.7.b.). Dans les deux cas, cette valeur limite n'est pas infinie, laissant supposer l'existence de cavités poreuses. En les supposant sphériques, leur rayon moyen serait de l'ordre de  $23 \mu\text{m}$  dans le cas de la série I (c'est-à-dire équivalentes à une particule granulaire initiale) et de  $98 \mu\text{m}$  dans le cas de la série II (nettement inférieure à la taille d'une particule initiale).

Cette étude montre donc qu'au cours du frittage, l'espace poreux est concave (pour des fortes porosités) puis convexe. A la fin du frittage peuvent subsister des cavités poreuses, sans doute peu nombreuses. Un tel comportement peut se schématiser ainsi :



#### d. Conclusion

L'évolution, en fonction de la porosité, des grandeurs caractérisant l'interface pore/solide, contrairement à celle caractérisant l'espace poreux, est indépendante de la taille des billes utilisées. Il semble même qu'elle soit caractéristique du matériau. En effet, tous nos

résultats concernant les variations  $S_V(\phi_{AI})$  et  $M_V(\phi_{AI})$  sont en bon accord avec ceux obtenus par Coronel (p. 43) lors du frittage de billes de verre de  $100 \mu\text{m}$  de diamètre. Par contre, ils diffèrent notablement de ceux observés lors du frittage d'une poudre métallique (le bronze).

Dans ce cas, la variation de  $S_V$  et de  $M_V$  en fonction de  $\phi_{AI}$  présente une allure différente.

Dans le cas du frittage d'une poudre métallique, la variation de  $M_V(\phi_{AI})$  met en évidence des domaines de porosité à l'intérieur desquels l'intégrale de courbure moyenne par unité de volume varie peu ou au contraire (figure D.III.8.) beaucoup. Ces domaines pourraient être étroitement liés aux différents phénomènes géométriques qui apparaissent lors du frittage (croissance des cous, coalescence des grains, etc...).

Ainsi, la caractérisation par analyse d'image des échantillons semble montrer d'une part que l'évolution en fonction de la porosité des grandeurs caractéristiques de l'interface est fonction de la nature du matériau et d'autre part, que l'espace poreux est lié à la structure géométrique de l'empilement initial. Ces conclusions nécessitent bien évidemment d'autres études expérimentales pour être étayées.

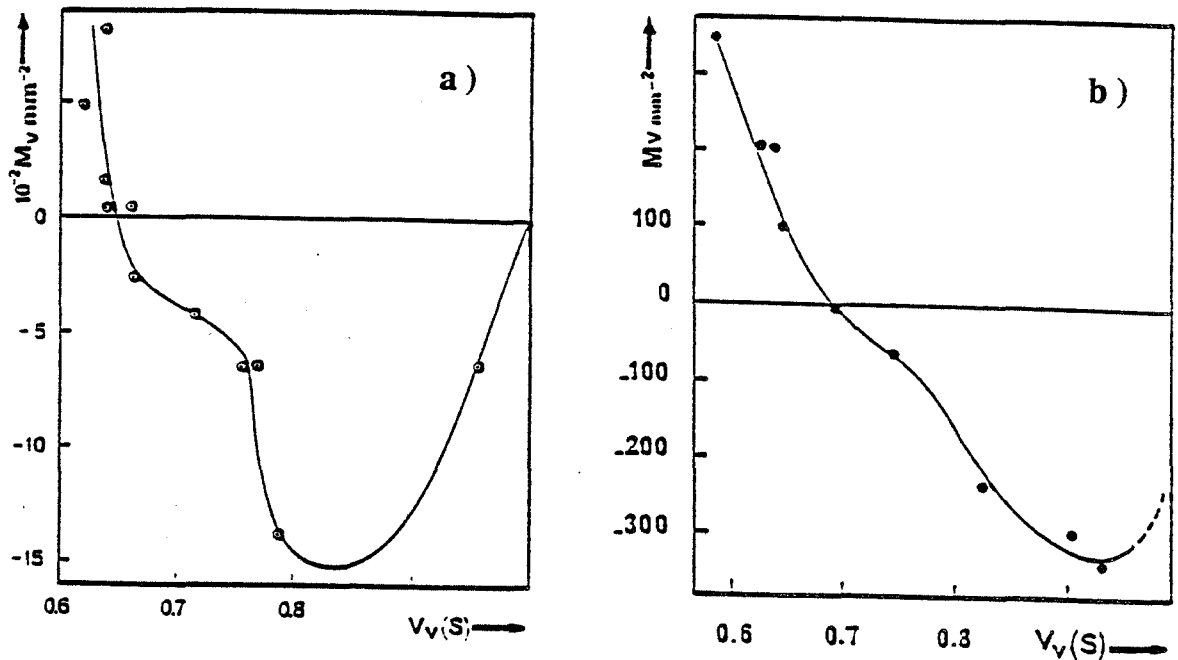


Figure D.III.8. : Intégrale de courbure moyenne par unité de volume, évaluée sur la phase granulaire, en fonction de la compacité des poudres de bronze (a) et de billes de verre (b) frittées (d'après Coronel, p. 43).

#### IV. Comparaison des deux méthodes de caractérisation

Cette comparaison est réalisée à partir des grandeurs mesurées sur les échantillons de la série I uniquement.

##### 1. La porosité

Puisque  $\phi_{Hg} \approx \phi'$  (figure D.II.1.), la variation de  $\phi_{AI}$  en fonction de  $\phi_{Hg}$  est analogue à celle de  $\phi_{AI}$  en fonction de  $\phi'$  représentée sur la figure D.III.1.a.

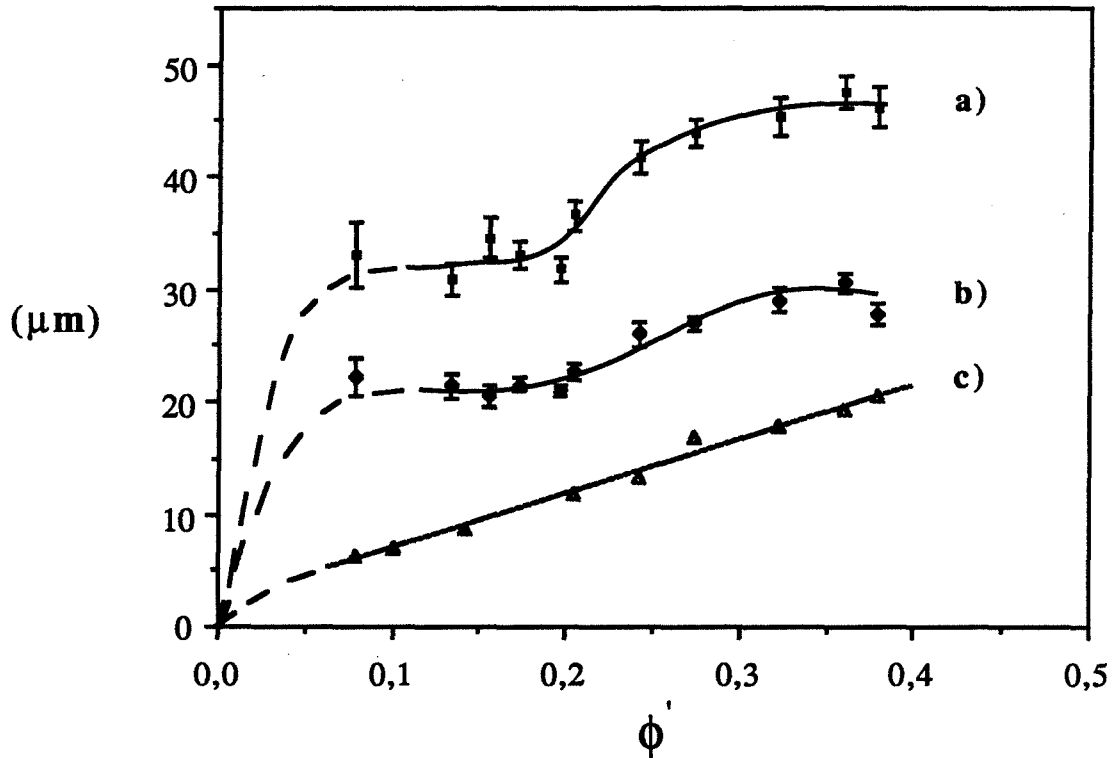
De ces résultats, nous pouvons conclure que la technique de pesée et la porosimétrie au mercure sont deux méthodes fiables pour mesurer la porosité ouverte. Par contre, les résultats fournis par l'analyse d'image sont très fortement liés à la qualité des images.

##### 2. La taille moyenne des pores

Le diamètre moyen d'entrée des pores  $\bar{d}_e$  est beaucoup plus faible que le diamètre moyen  $\bar{\delta}$  des pores mesurés sur une section (cf. figure D.IV.1.). Ceci est en partie dû au

principe des deux méthodes utilisées : la première privilégie les petits pores, la seconde donne une mesure directe du diamètre vu sur une section.

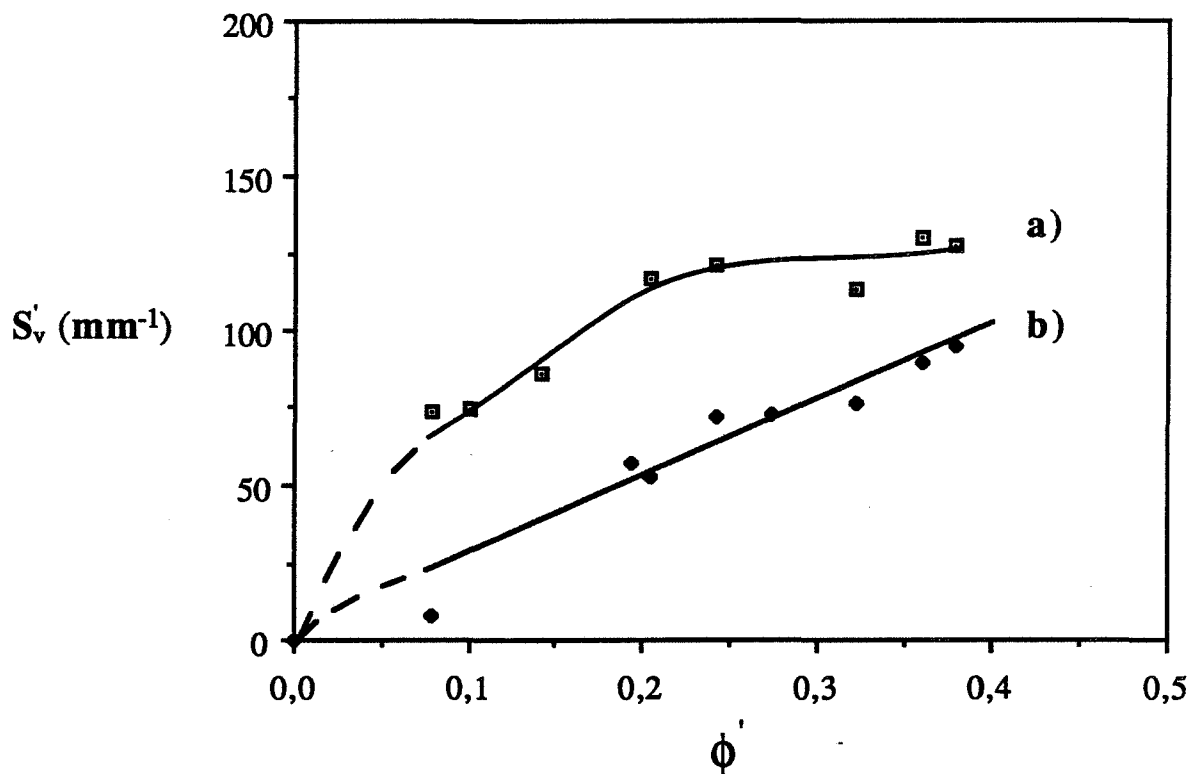
Le diamètre moyen  $\bar{\delta}$  est lui aussi très inférieur à  $\bar{l}$ . Le calcul de  $\bar{l}$  ne nécessite aucune hypothèse alors que celui de  $\bar{\delta}$  suppose des pores cylindriques. Cette dernière hypothèse est d'autant moins vérifiée que la porosité est élevée : en effet, pour des porosités devenant plus faibles, les pores ont tendance à s'arrondir. Ceci permet d'expliquer le fait que l'écart entre  $\bar{\delta}$  et  $\bar{l}$  est plus important pour les fortes porosités que pour les faibles.



**Figure D.IV.1. :** Variation, en fonction de la porosité  $\phi'$ , de l'intercept moyen  $\bar{l}$  (a), du diamètre moyen  $\bar{\delta}$  du disque inclus (b) et du diamètre moyen d'entrée des pores  $\bar{d}_e = 2\bar{r}_e$  (c) caractérisant l'espace poreux des échantillons de la série I.

### 3. La surface volumique $S_v$

Les valeurs de  $S_v$  obtenues par analyse d'image sont totalement différentes de celles déduites des mesures de porosimétrie au mercure (cf. figure D.IV.2.). Ces dernières supposant des pores cylindriques, nous ne prendrons en compte que celles obtenues par analyse d'image qui résultent d'une mesure directe.



**Figure D.IV.2. :** Variation, en fonction de la porosité  $\phi'$ , de la surface volumique  $S_v$  obtenue par porosimétrie au mercure (a), avec l'hypothèse des pores cylindriques et par A.I. (b).

## V. Conclusion

La porosimétrie au mercure est une méthode de caractérisation moins riche (mais tout aussi pertinente) que l'analyse d'image : elle ne nous renseigne en effet que sur la texture de l'espace poreux alors que l'analyse d'image permet en plus une analyse de l'interface phase poreuse - phase granulaire.

Que déduire de ces différentes caractérisations ? Pour répondre à cette question, rappelons les principaux résultats obtenus à partir de chacune des méthodes.

L'analyse des distributions de taille de pores obtenues par porosimétrie au mercure sur les échantillons de la série I montre que toute se passe comme si l'empilement consolidé résultait d'un rapprochement isotrope des particules de l'empilement non consolidé.

La caractérisation par analyse d'image effectuée sur les échantillons des séries I ( $50 < D_{p1} < 62 \mu\text{m}$ ) et II ( $290 < D_{p2} < 320 \mu\text{m}$ ) indique que l'évolution, en fonction de la porosité, des grandeurs caractérisant l'interface phase poreuse - phase granulaire est analogue d'une série à l'autre. Ainsi, quelle que soit la série étudiée :

- la surface volumique du solide  $S_v$  décroît, expérimentalement, de façon quasi-linéaire (de  $3/R_p$  à 0) lorsque la porosité passe de 0,40 à 0. Un modèle géométrique du frittage a été proposé pour interpréter ce résultat ;
- l'espace poreux, concave pour de fortes porosités (de l'ordre de 0,40) devient convexe à partir de porosités inférieures à 0,30 ;
- les empilements de faible porosité (inférieure à 0,05) semblent présenter des cavités poreuses ayant une taille limite non nulle.

Par contre, l'évolution des tailles de pores (obtenues par ouverture linéaire ou bidimensionnelle) diffère d'une série à l'autre. Les échantillons de la série II voient leur taille de pores ( $\bar{\delta}$  et  $\bar{l}$ ) diminuer linéairement au fur et à mesure que la porosité décroît. Aucun échantillon de très faible porosité ( $< 0,05$ ) n'ayant été analysé dans cette série, l'existence, dans ce domaine de porosité, de cavités poreuses de "taille limite" n'a pu être ni confirmée, ni démentie.

Les échantillons de la série I ont une taille de pores qui reste constante pour des valeurs de la porosité variant de 0,40 à 0,35 puis diminue pour atteindre ensuite une valeur limite à partir d'une porosité inférieure à 0,20. Ce résultat confirme l'existence (présentie) de cavités poreuses de taille limite à l'intérieur des empilements de faible porosité. Une comparaison des résultats obtenus par analyse d'image et par porosimétrie au mercure sur les échantillons de cette série illustre l'importance de la qualité des images.

L'analyse de nos résultats et de ceux répertoriés dans la littérature nous amène à penser que l'évolution, en fonction de la porosité, des grandeurs caractérisant l'interface phase poreuse - phase granulaire est caractéristique de la forme et de la nature du matériau utilisé alors que l'évolution des tailles de pores, en fonction de la porosité, est nettement influencée par la géométrie de l'empilement initial. Ces hypothèses méritent bien entendu, avant de pouvoir être admises, d'être étayées par de nombreuses études expérimentales : frittage de poudres métalliques sphériques et fibreuses.

Disposant de nombreuses grandeurs caractérisant la texture poreuse des échantillons, nous pouvons maintenant étudier l'influence de la géométrie de l'espace poreux de tels milieux sur les propriétés d'une part, de conductivité électrique et d'autre part, d'écoulement d'un liquide.

