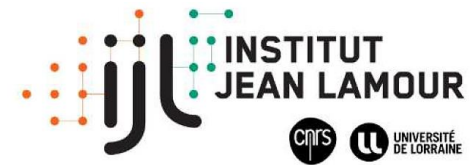


Introduction aux mesures de porosité et de surface spécifique

Alain CELZARD

Institut Jean Lamour - UMR Université
de Lorraine - CNRS n°7198



Ecole d'automne 2024, Obernai

Caractérisation des matériaux, de l'échelle microscopique à l'échelle de la paroi et au bâtiment

19 - 22 novembre 2024



GdR MBS
MATÉRIAUX de CONSTRUCTION BIOSOURCÉS



Introduction aux mesures de porosité et de surface spécifique

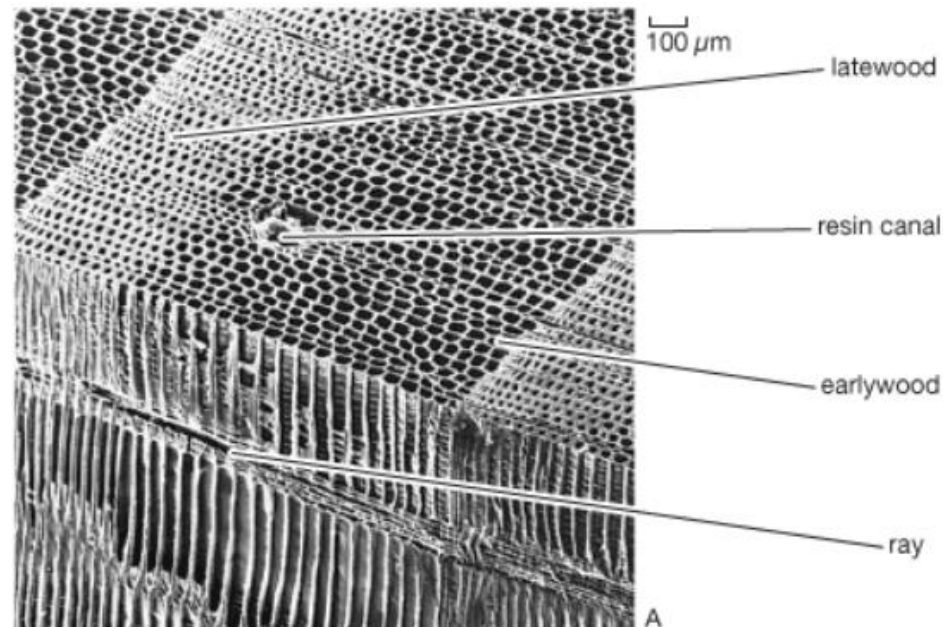
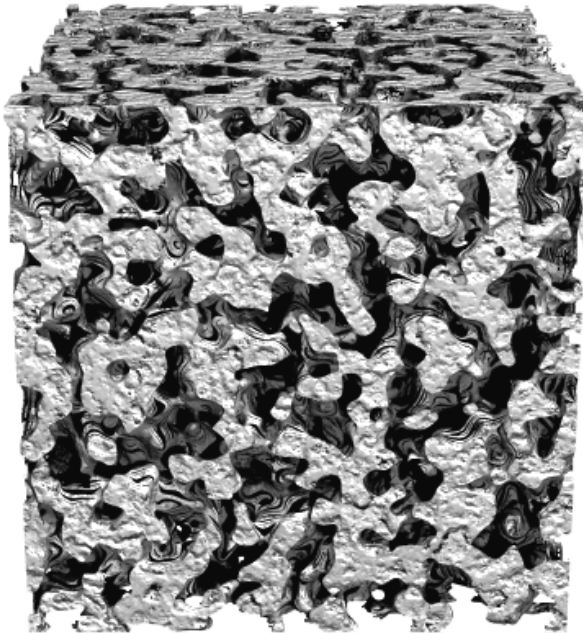
Définitions et types de porosité

Principales méthodes d'étude de la porosité

Notions sur l'adsorption des gaz

Mesure de la surface spécifique et de la texture poreuse

Exercices et exemples d'applications



A. Définitions et types de porosité

1. Porosité(s)

Par définition :

$$porosité = \frac{V_p}{V_t} \quad \text{et} \quad V_t = V_p + V_s$$

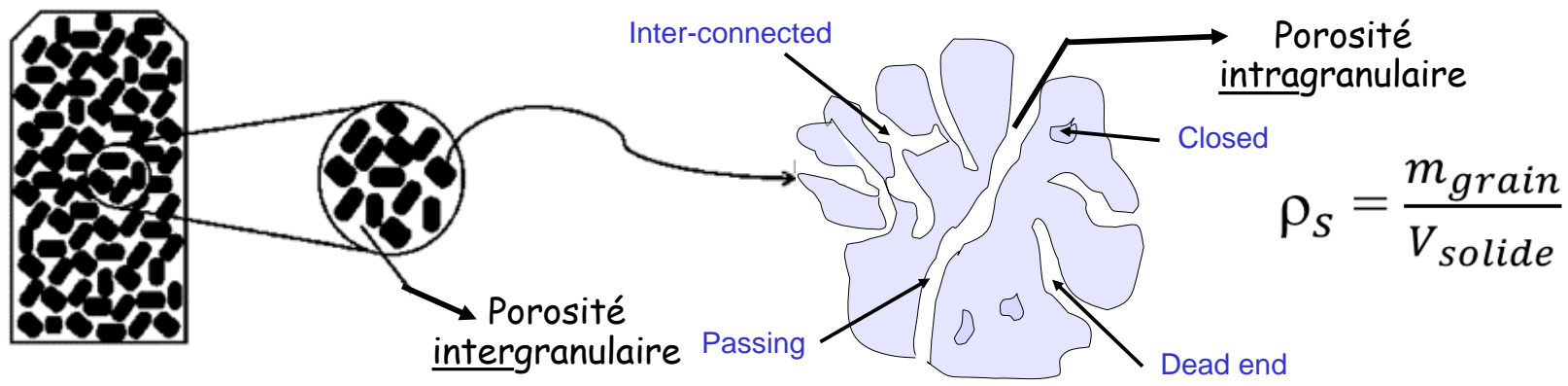
avec

$$\begin{cases} V_p = \text{volume des pores} \\ V_s = \text{volume du solide} \\ V_t = \text{volume total} \end{cases}$$

Porosité déterminée dès que 2 de ces 3 grandeurs sont connues.

Mais attention ! De quels pores parle-t-on ?

Matériau granulaire ou fibreux, en vrac ... ou grain / fibre de matériau, déjà poreux en soi



$$\rho_{lit} = \frac{m_{matériau}}{V_{lit}}$$

≠

$$\rho_{grain} = \frac{m_{grain}}{V_{grain}} = \rho_{apparente}$$

2. Méthodes de détermination

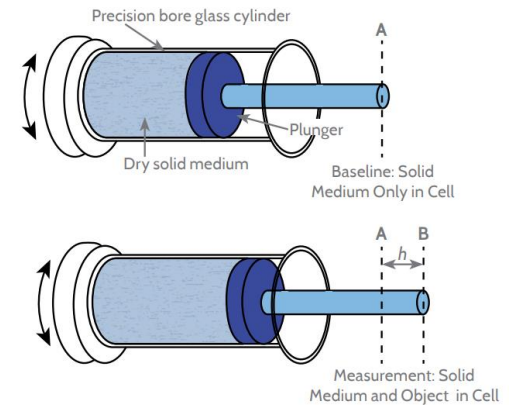
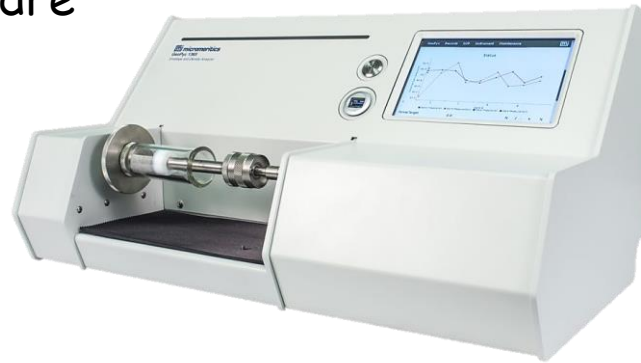
2.1. Cas d'un matériau poreux, massif

* V_p : - saturation par un fluide mouillant sous vide : pesée avant et après



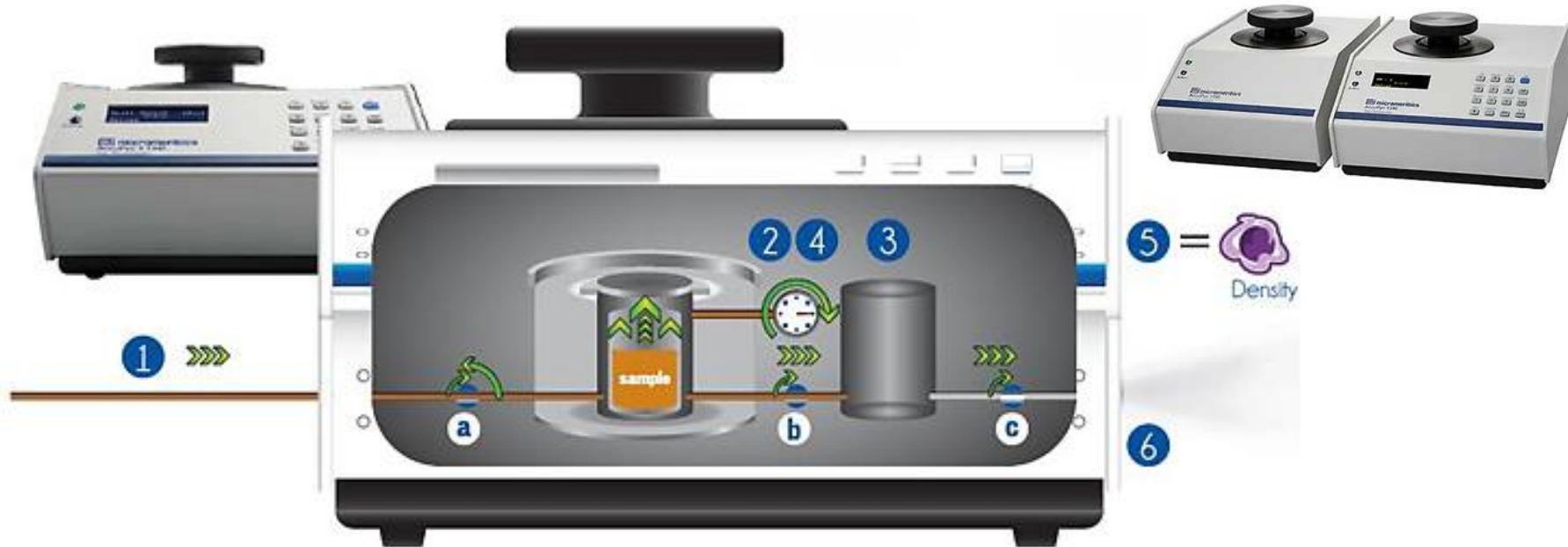
Connaissance directe de la porosité : $\Phi = \frac{V_p}{V_t}$

- * V_t :
- mesure des dimensions (seulement si formes régulières)
 - poussée d'Archimède dans Hg (pas d'intrusion car liquide non mouillant)
 - pycnométrie à poudre



Connaissance de la densité apparente : $\rho_a = \frac{m_{\text{matériau}}}{V_t}$

- * V_s : - poussée d'Archimède dans un liquide mouillant
- connaissance ou mesure de la densité du solide
- compressibilité d'un gaz parfait (pycnométrie He) : $PV = nRT = \text{constante}$



1 Inert gas flows into a sample chamber
- valve **a** opens then closes

2 Equilibrium is reached

3 Gas flows into second chamber for volume measurement - valve **b** opens

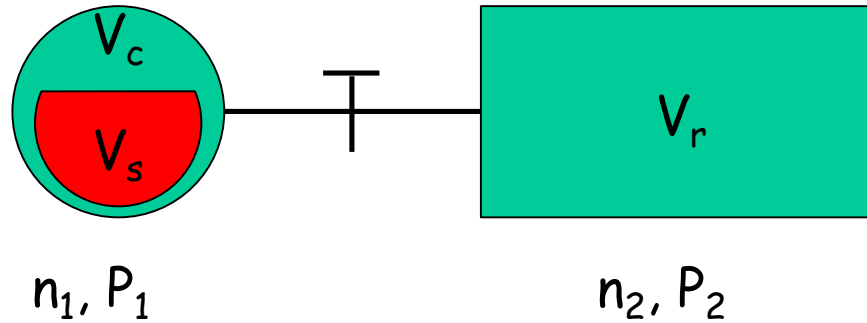
4 Equilibrium is reached yet again

5 Volume divided into sample weight determines density

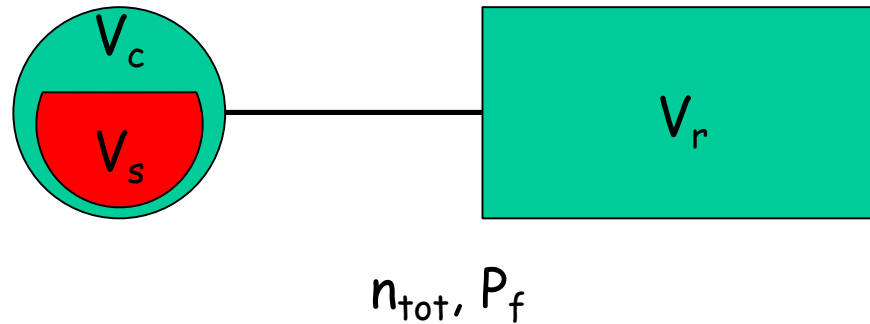
6 Pressure vented off to atmosphere - valve **c** opens

Exercice : retrouver l'équation donnant le volume de solide V_s dans l'échantillon

a. Mise sous pression de l'échantillon



b. Détente dans V_r



$$n_1 + n_2 = n_{\text{tot}}$$

$$\frac{P_1(V_c - V_s)}{RT} + \frac{P_2 V_r}{RT} = \frac{P_f(V_c - V_s + V_r)}{RT}$$

$$V_s = V_c + V_r \frac{P_f - P_2}{P_f - P_1}$$

- compressibilité d'un gaz parfait (pycnométrie à l'hélium)



Connaissance de la densité squelettique: $\rho_s = \frac{m_{\text{matériau}}}{V_s}$

Et comme : $V_t = V_p + V_s$

$$V_p = V_t - V_s$$

Alors : $\Phi = \frac{V_p}{V_t} = 1 - \frac{V_s}{V_t}$

Or : $\rho_a = \frac{m}{V_t}$ et $\rho_s = \frac{m}{V_s}$

Donc finalement : $\Phi = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}$

Exemple : Une mousse de polyuréthane d'isolation ($\rho_s = 1.30 \text{ g/cm}^3$) a une densité de 30 kg/m^3 . Quelle est sa porosité totale ?

$$\Phi = 1 - \frac{30}{1300} = 97.7 \%$$



2.2. Cas d'un matériau poreux, granulaire ou fibreux

- * V_t : - dépend du mode de présentation du matériau (si plus ou moins tassé)
- mesure de densité « tapée »



$$\rho_{lit} = \frac{m}{V_t}$$



Et comme : $V_{lit} = V_{p\ inter} + \underbrace{V_{p\ intra} + V_s}_{V_{grains}}$

$$V_{lit} = V_{p\ inter} + V_{grains}$$

Alors : $\Phi_{inter} = \frac{V_{p\ inter}}{V_{lit}} = 1 - \frac{V_{grains}}{V_{lit}}$

Or : $\rho_{grain} = \frac{m}{V_{grains}}$ et $\rho_{lit} = \frac{m}{V_{lit}}$

Donc finalement : $\Phi_{inter} = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_{grain}}$

Et encore : $\Phi_{intra} = 1 - \frac{\rho_{grain}}{\rho_s}$ et $\Phi_{totale} = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_s}$

Or, comme : $\Phi_{intra} = 1 - \frac{\rho_{grain}}{\rho_s}$ alors $\rho_s = \frac{\rho_{grain}}{1 - \Phi_{intra}}$

Donc : $\Phi_{totale} = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_s} = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_{grain}} (1 - \Phi_{intra})$

Et finalement : $\Phi_{totale} = 1 - (1 - \Phi_{inter}) (1 - \Phi_{intra})$

Exemple : Des particules de chènevotte en vrac ont les caractéristiques suivantes:

• Densité squelettique: 1413 kg/m³
 • Densité de grain: 330 kg/m³ } $\Phi_{intra} = 76.6 \%$

• Densité des particules en vrac:

99 kg/m³ si délicatement versées dans un récipient } $\Phi_{inter} = 70 \%$
 $\Phi_{totale} = 93 \%$

133 kg/m³ si vibrées } $\Phi_{inter} = 60 \%$
 $\Phi_{totale} = 91 \%$

140 kg/m³ si compactées } $\Phi_{inter} = 58 \%$
 $\Phi_{totale} = 90 \%$

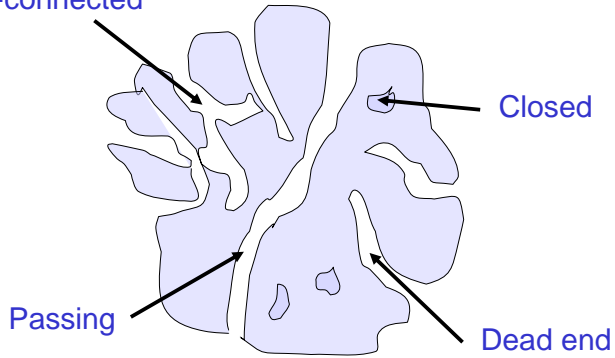


Porosités intragranulaire, intergranulaire et totale dans chaque cas ?

Remarque: après broyage, la densité squelettique passe de 1413 à 1460 kg/m³.

Qu'est-ce que ça signifie ?  Présence de porosité fermée !

Inter-connected



$$V_{grain} = V_{p\ ouvert} + \underbrace{V_{p\ fermé} + V_{s\ vrai}}_{V_{s\ apparent}}$$

$$V_{grain} = V_{p\ ouvert} + V_{s\ apparent}$$

« apparent » = non broyé ; « vrai » = après broyage

$$\text{Et } \Phi_{ouvert} = 1 - \frac{V_{s\ apparent}}{V_{grain}} = 1 - \frac{\rho_{grain}}{\rho_{s\ apparent}}$$

Comme : $V_{p\ fermé} = V_{grain} - V_{p\ ouvert} - V_{s\ vrai}$

Alors : $\Phi_{fermé} = 1 - \frac{V_{p\ ouvert}}{V_{grain}} - \frac{V_{s\ vrai}}{V_{grain}} = 1 - \left(1 - \frac{V_{s\ apparent}}{V_{grain}}\right) - \frac{V_{s\ vrai}}{V_{grain}}$

Et finalement : $\Phi_{fermé} = \rho_{grain} \left(\frac{1}{\rho_{s\ apparent}} - \frac{1}{\rho_{s\ vrai}} \right)$

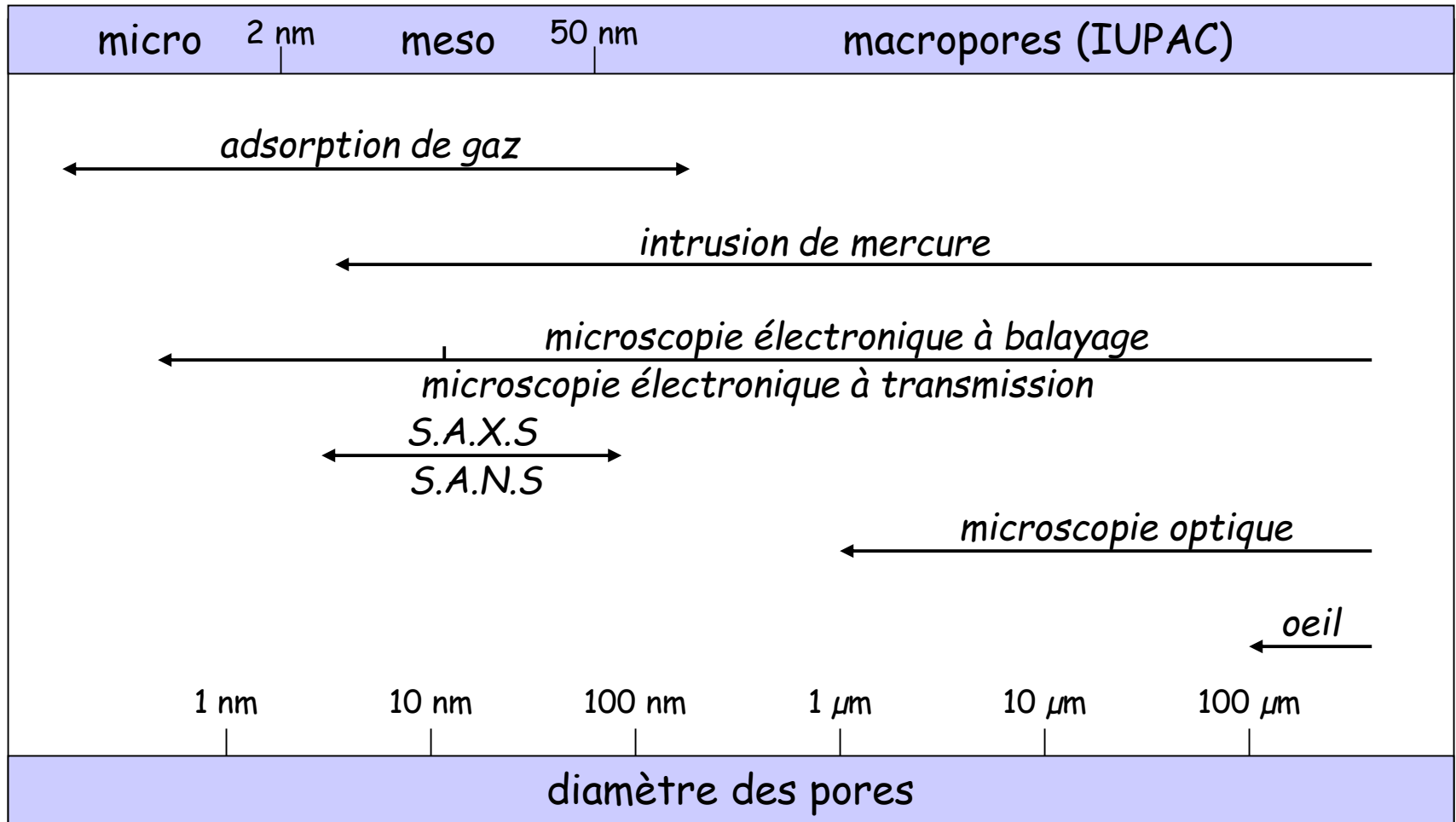
Application à la chènevotte: $\Phi_{fermé} = 330 \left(\frac{1}{1413} - \frac{1}{1460} \right) = 0.75 \%$

$$\Phi_{intra} = 1 - \frac{330}{1460} = 77.4 \%$$
 (au lieu de 76.6 %)

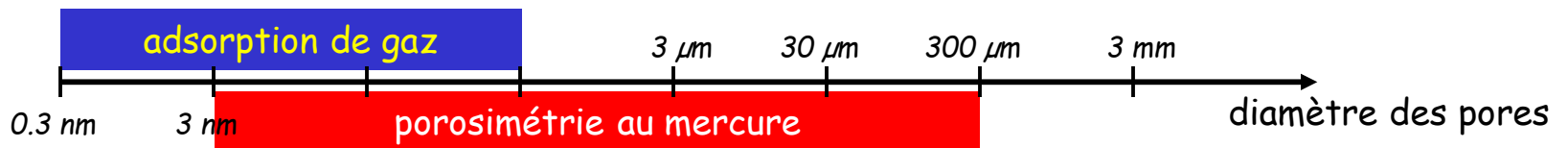
Pour le lit de grains non tassé : $\Phi_{totale} = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_{s\ vrai}} = 93.2 \%$ (au lieu de 93.0 %)

B. Principales méthodes d'étude de la porosité

1. Techniques générales



Détermination de la porosité et du spectre de pores



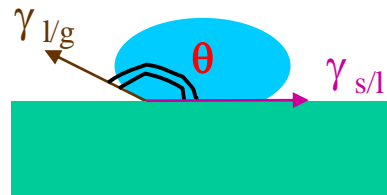
2. Porosimétrie par intrusion de mercure

* Mercure = liquide non mouillant sur la majorité des solides

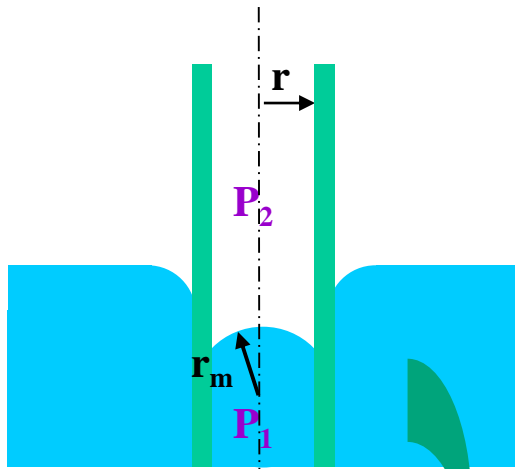
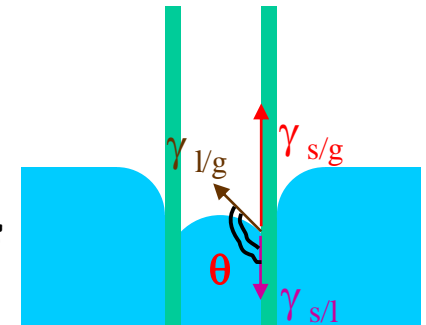
→ pas de mouillage si $\theta > \pi/2$

ex : $\theta \approx 140^\circ$
sur le verre

goutte sur
un solide



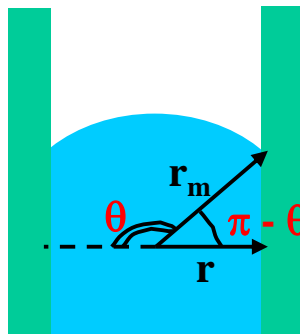
liquide dans
un tube



Différence de pression $\Delta P = P_1 - P_2$ de part et d'autre du ménisque, telle que :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{l/g}}{r_m} = \text{loi de Laplace}$$

avec r_m = rayon du ménisque, supposé sphérique

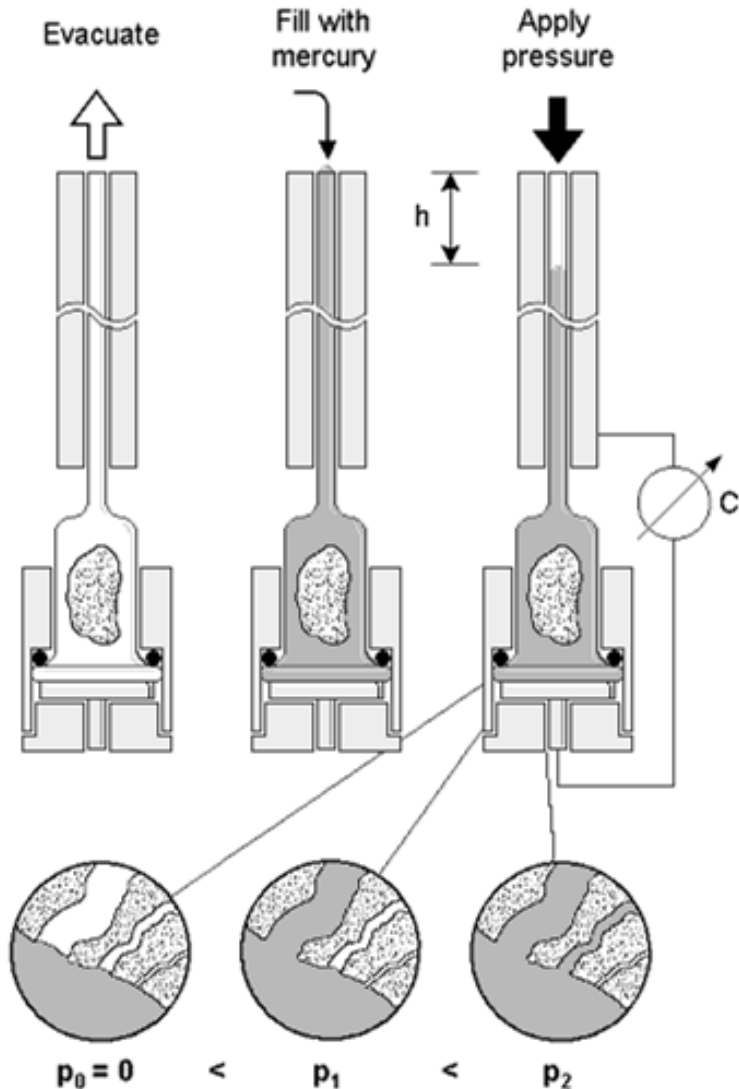


$$\cos(\pi - \theta) = -\cos \theta = \frac{r}{r_m} \quad \text{avec } r = \text{rayon du capillaire}$$

$$\Delta P = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r} = \text{équation de Washburn}$$

* Intrusion de mercure

- principe



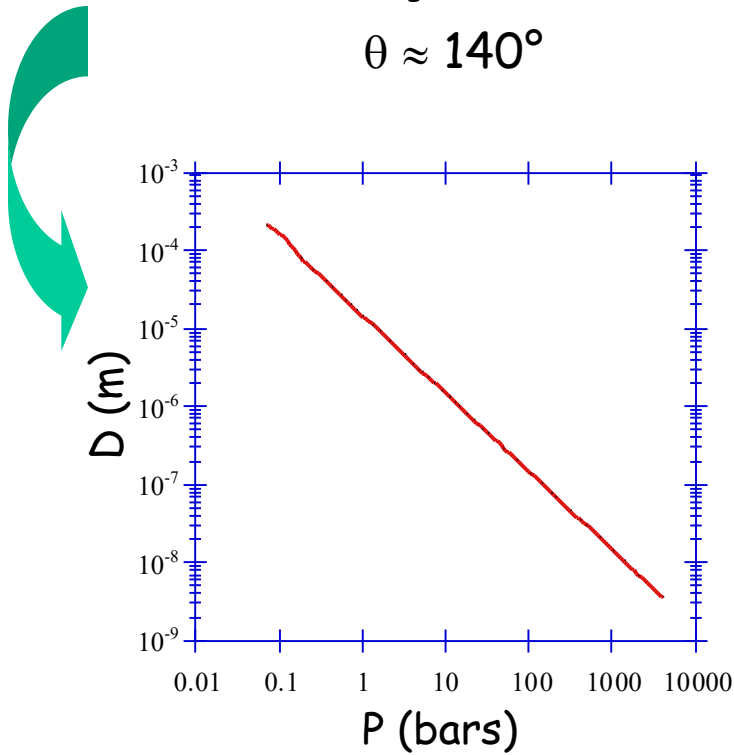
- Mise sous vide du porte-échantillon
- Remplissage au mercure du porte-échantillon entre le vide et 1 bar
- Augmentation incrémentale de la pression de mercure : 1 à 2000 ou même 4000 bars sur certains instruments \Rightarrow intrusion progressive des pores des plus gros aux plus petits
- Mesure en continu du volume de mercure introduit dans le porte-échantillon en fonction de la pression

- application de l'équation de Washburn :

Diamètre de pore intrusiononné : $D = - \frac{4 \gamma_{Hg} \cos \theta}{P_{Hg}}$

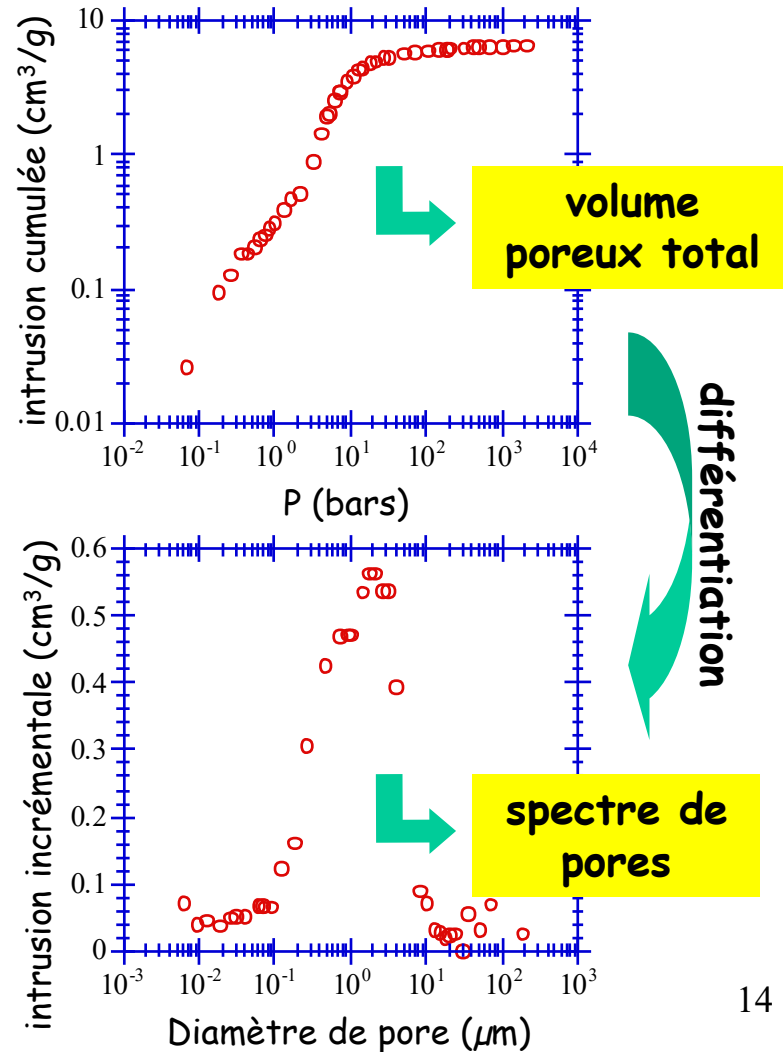
avec : γ_{Hg} = tension superficielle du mercure $\approx 480 \text{ mJ/m}^2$

$\theta \approx 140^\circ$



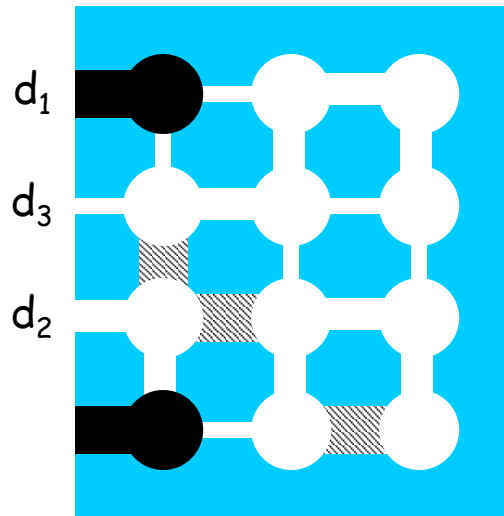
- 150 μm à 0.1 bars
- 15 μm à 1 bars
- 1.5 μm à 10 bars
- 0.15 μm à 100 bars
- 15 nm à 1000 bars
- 3.7 nm à 4000 bars

Ex :



- défauts de la méthode :

- pores supposés cylindriques
- valeurs de γ , θ et T supposées constantes
- pas de prise en compte de la géométrie du réseau de pores



- pores « en bouteilles » : diamètre vu par le mercure = diamètre du col seulement

- possibilité de pores larges en aval de pores + petits

$$d_1 > d_2 > d_3 \Leftrightarrow P_1 < P_2 < P_3$$



pores remplis à la pression P_1

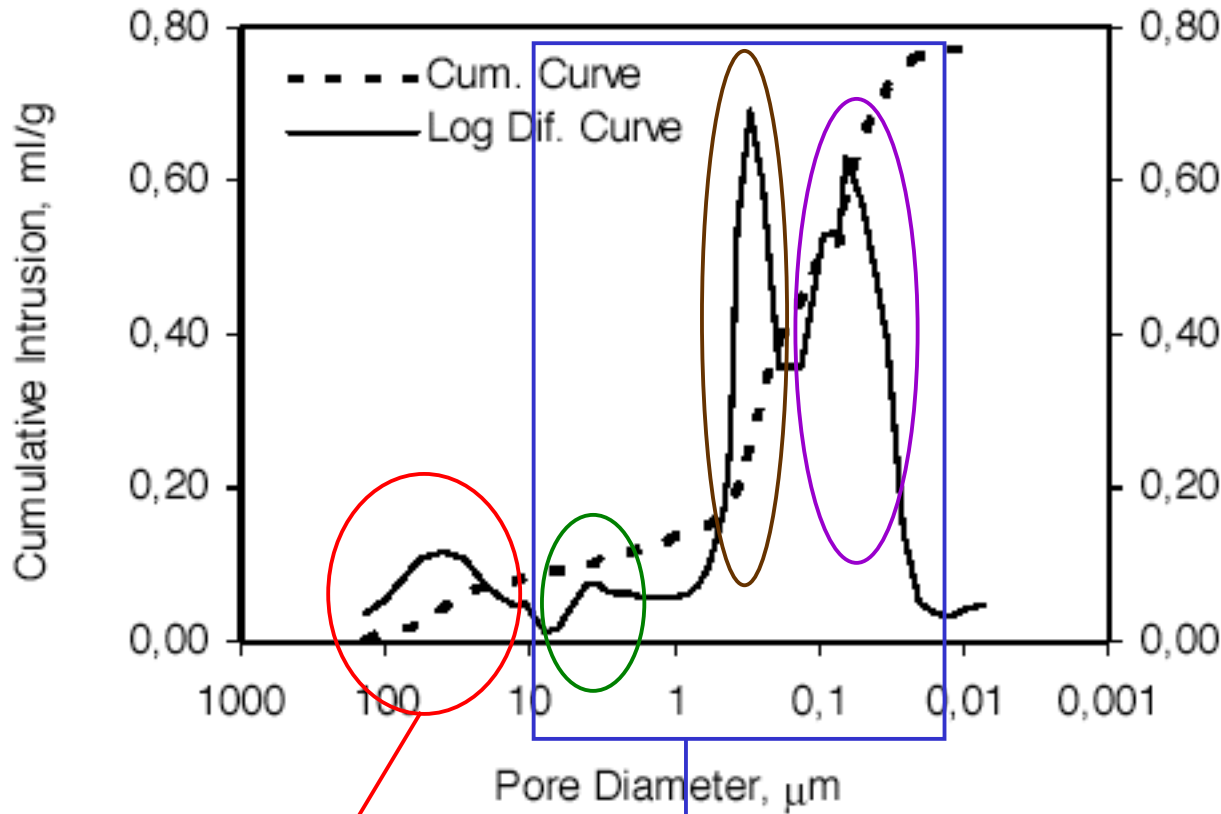
pores qui devraient être remplis à la pression P_1

- autres apports de la méthode :

- densité apparente (à pression réduite)
- densité du squelette solide et volume poreux total (à pression maximale)
- surface spécifique (hypothèse de pores cylindriques)
- diamètre de pore moyen

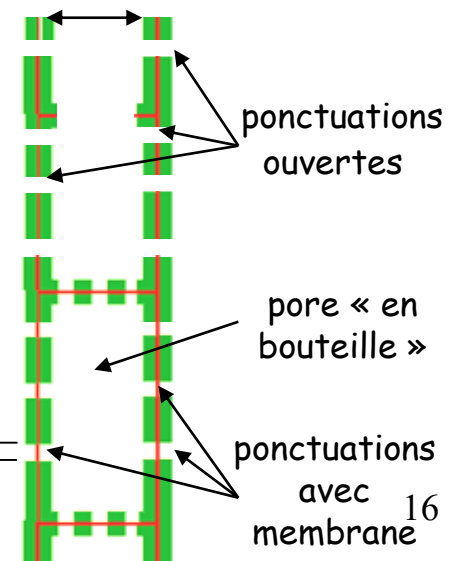
* Exercices

Ex : bois d'eucalyptus



Log Differential Intrusion, ml/g

lumen :
 $\varnothing \approx 10 \mu\text{m}$



pénétration du mercure dans le porte-échantillon : rugosité de surface

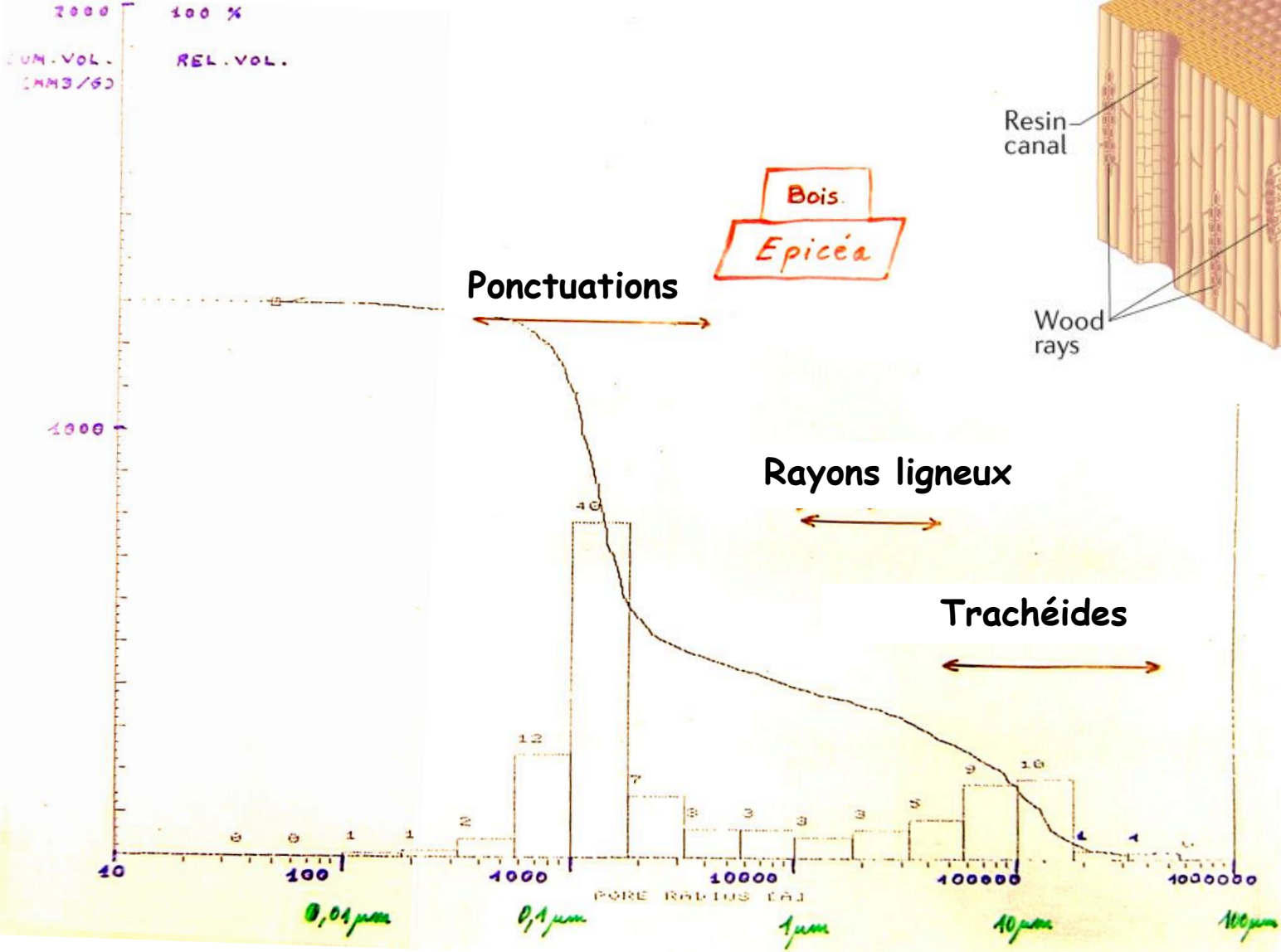
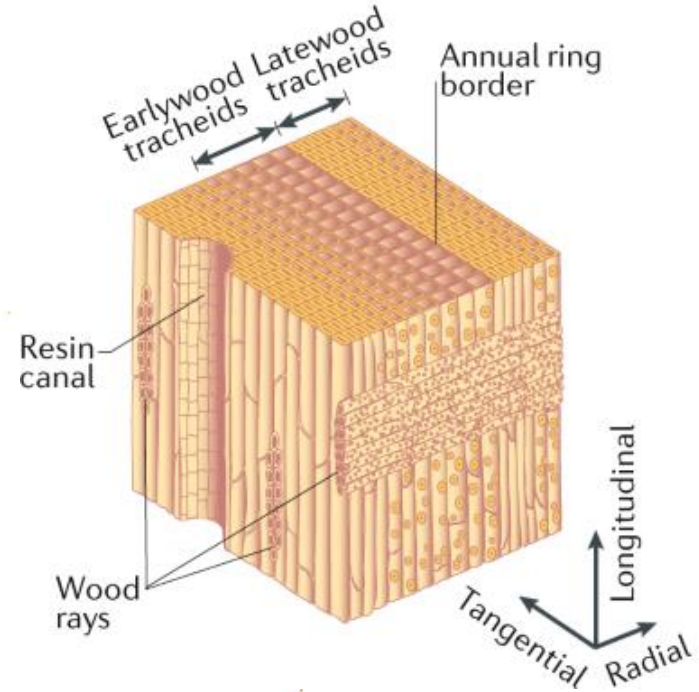
pénétration du mercure dans les trachéides : par le lumen

par les ponctuations ouvertes

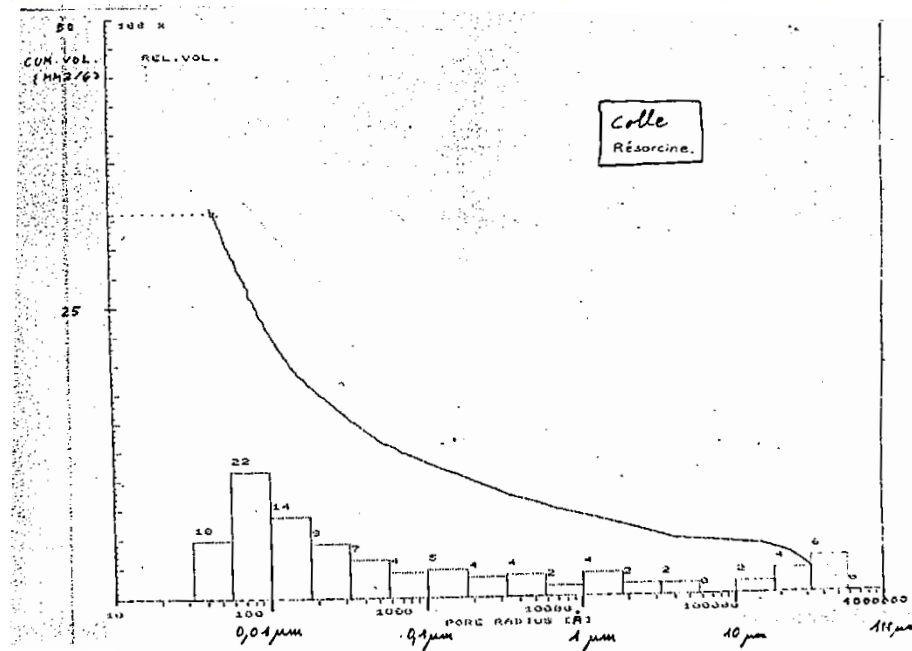
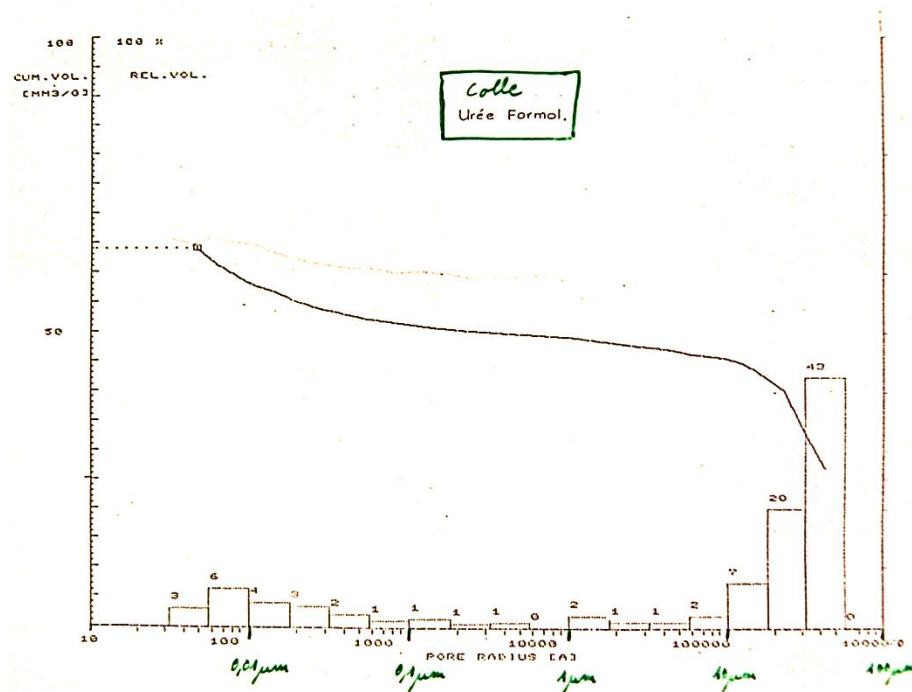
par les ponctuations avec membrane

Ex : bois d'épicéa

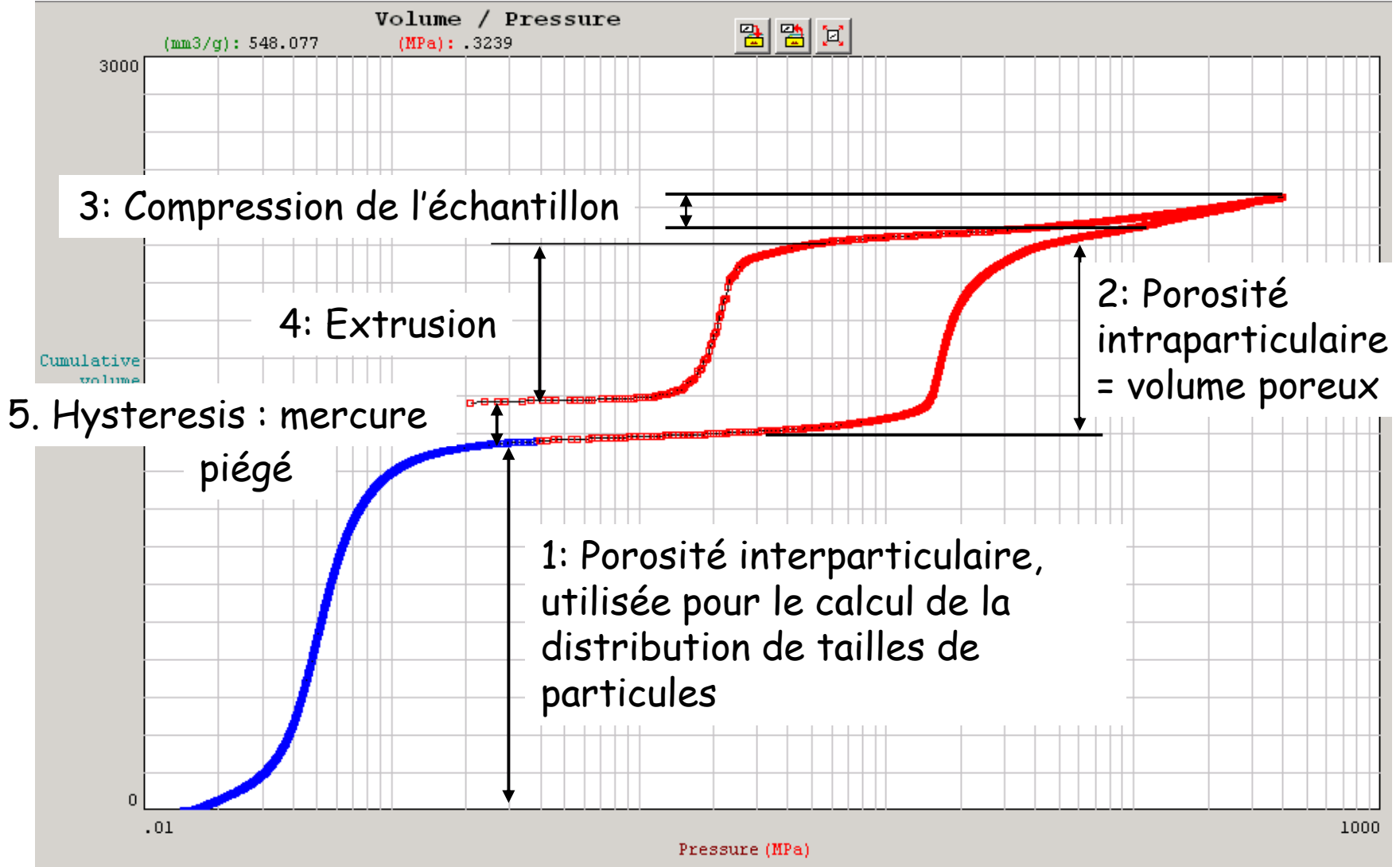
Softwood



Ex : colles à bois



Ex : Poudre

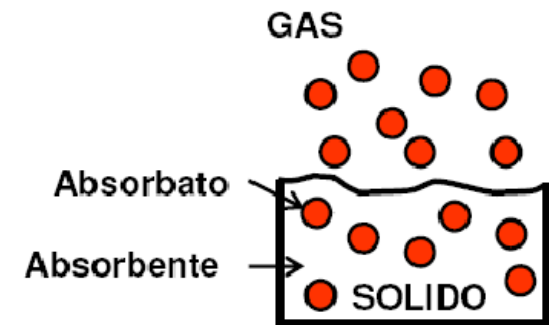
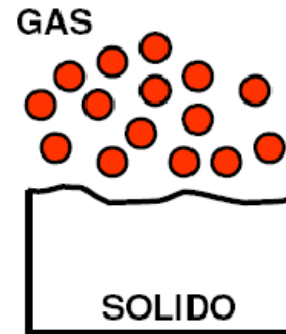
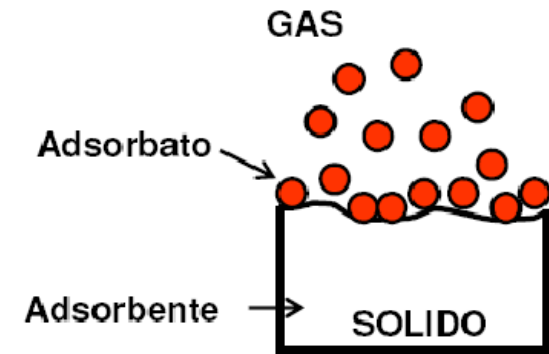
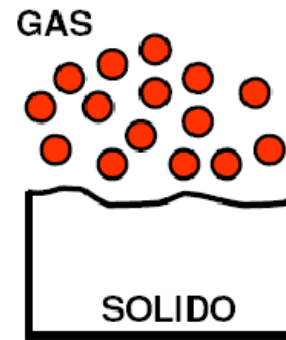


C. Notions sur l'adsorption des gaz

1. Adsorption de gaz



adsorption \neq absorption

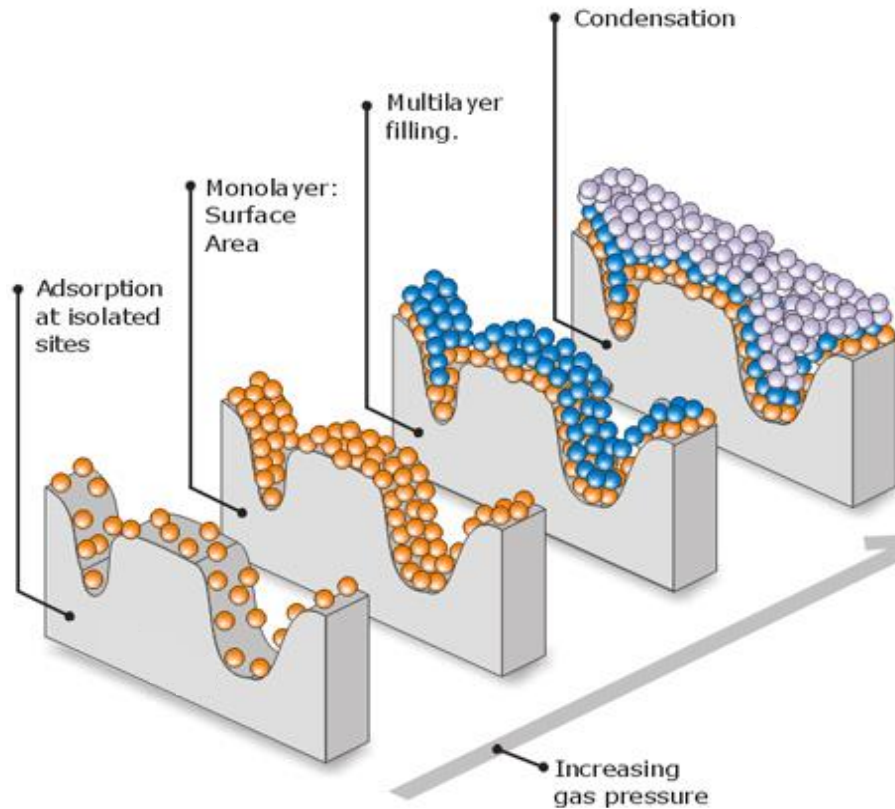
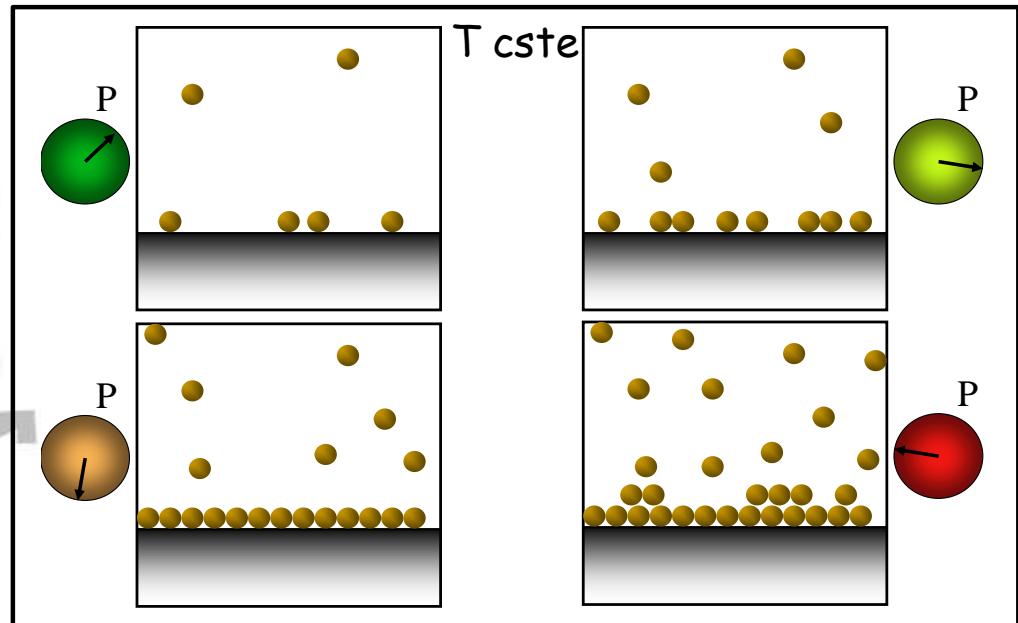
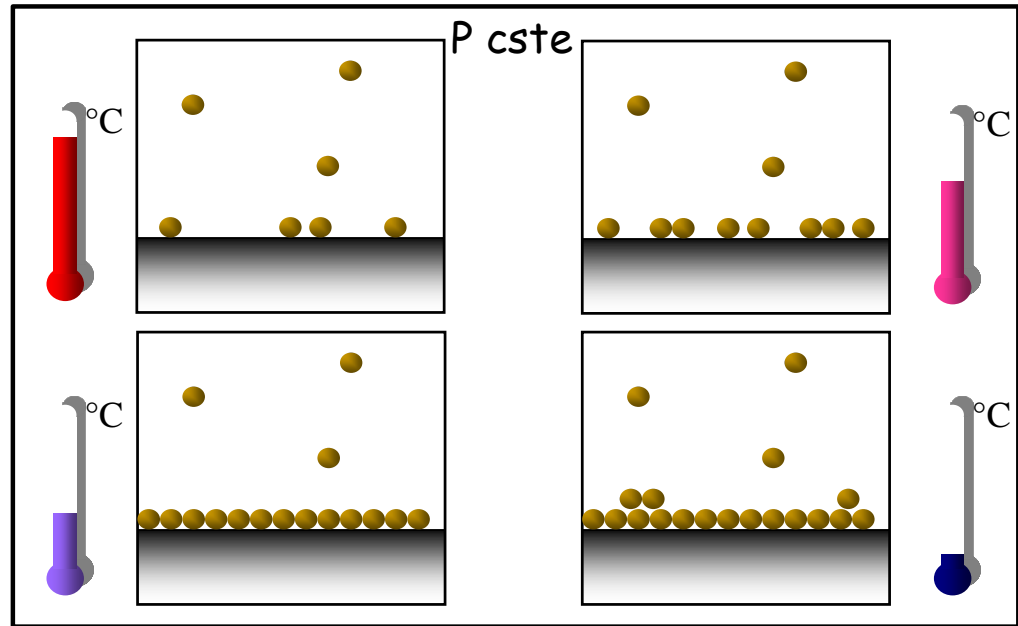
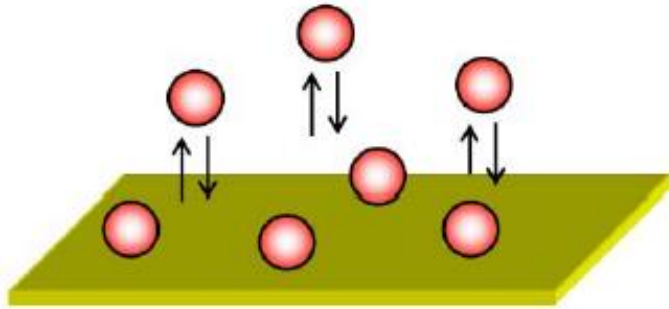


* L'adsorption peut être :

- **Physique (= physisorption)** : plutôt à froid, non spécifique, non localisée, faible E mise en jeu, totalement réversible (en réchauffant)
- Chimique (= chimisorption) : plutôt à chaud, très spécifique, localisée, E impliquées significatives, irréversible

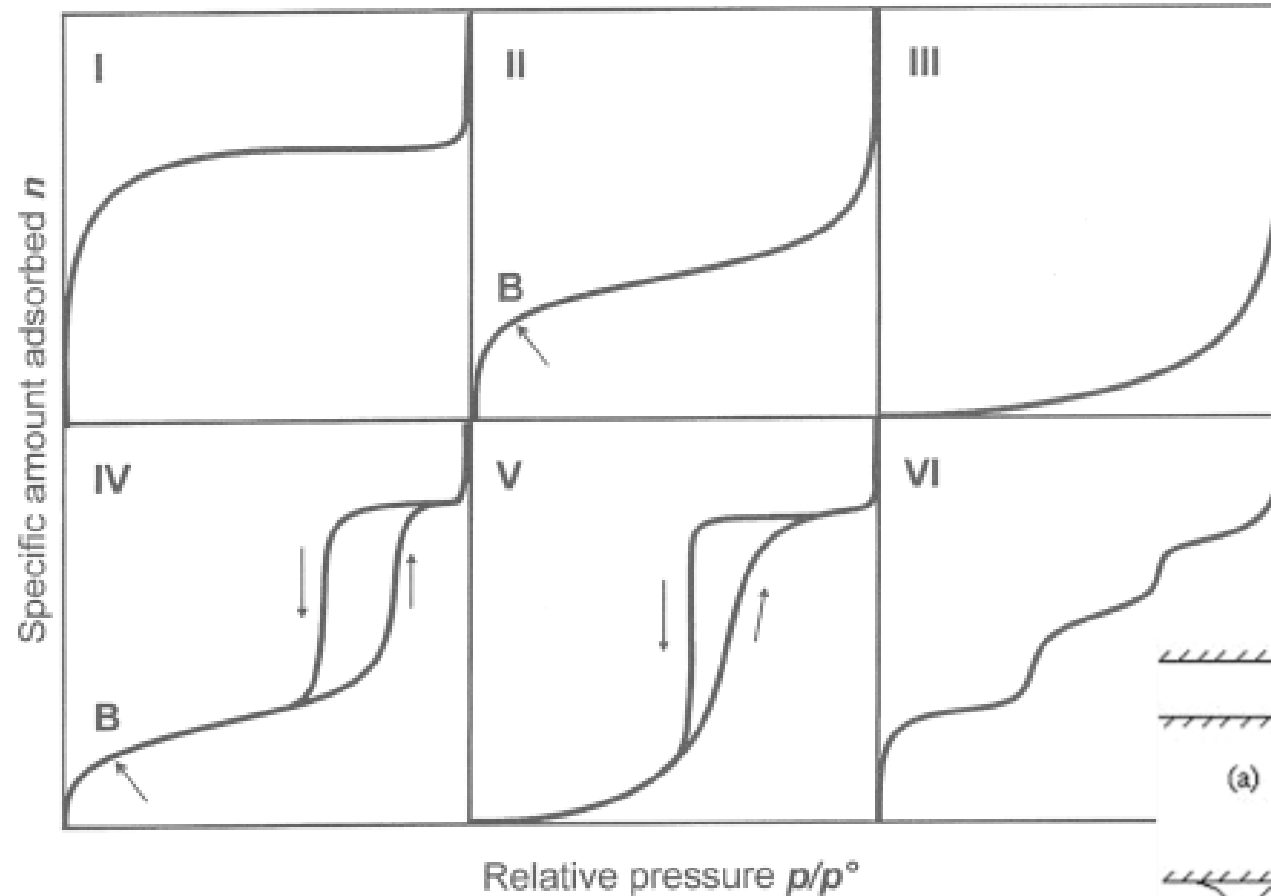
* Physisorption:

- Processus dynamique
- Contrôlée par T et P

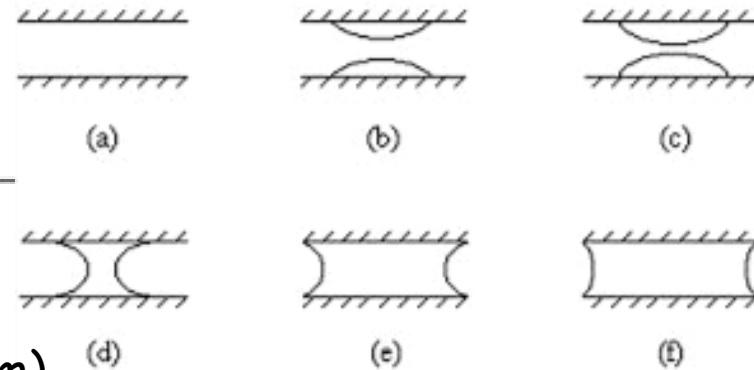


* En général : tracé du volume adsorbé en fonction de P à T constante

→ **Isothermes d'adsorption**



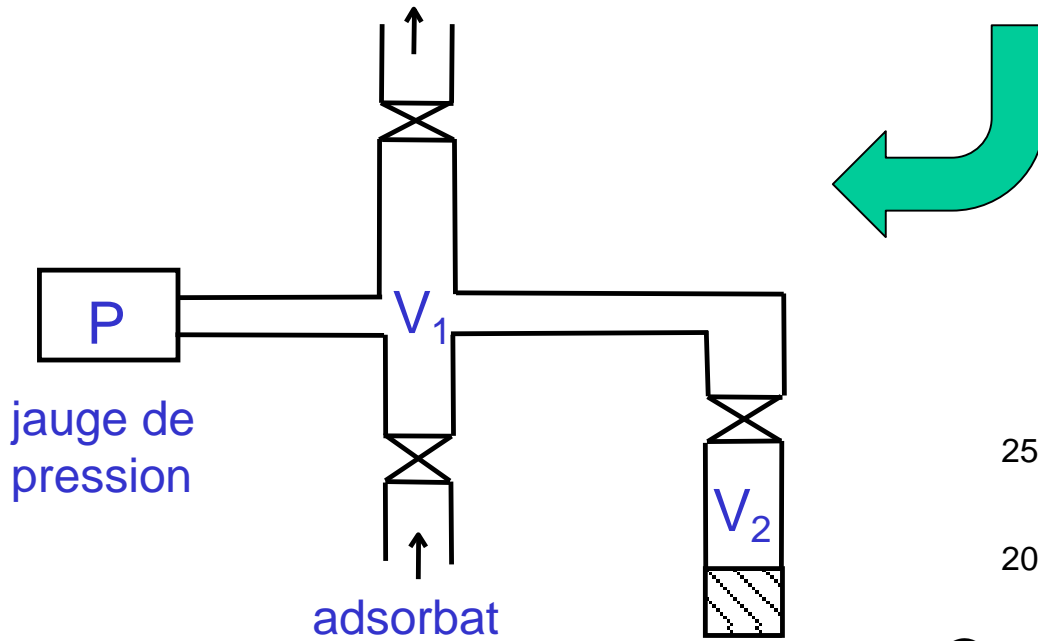
Condensation capillaire dans les mésopores



- I : Matériaux microporeux (< 2 nm)
- II : Matériaux non poreux ou macroporeux (> 50 nm)
- III : Idem avec faible interaction adsorbant/adsorbé (ex: eau/graphite)
- IV : Matériaux mésoporeux (2 - 50 nm)
- V : Idem avec faible interaction adsorbant/adsorbé (ex: eau/charbon)
- VI : Matériaux à surface homogène (ex: Kr/graphite)

2. Mise en œuvre

vide secondaire

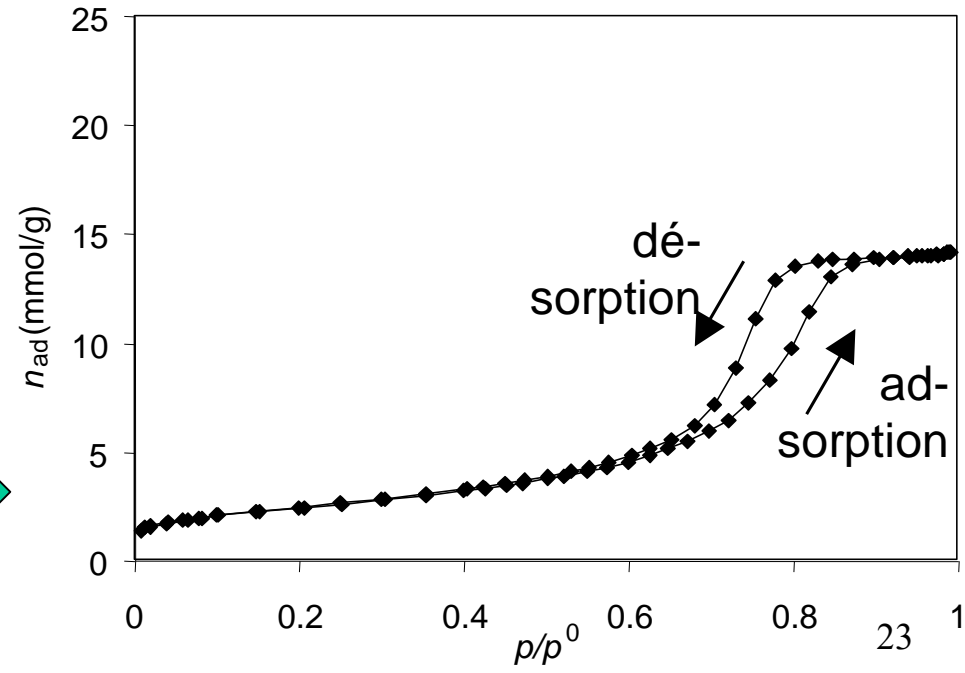


adsorbat

adsorbant

N_2 (77.3 K) ou

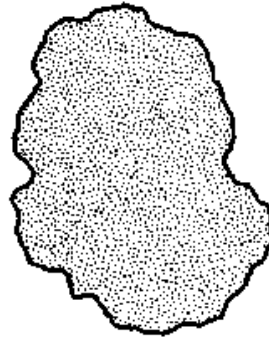
Ar, He, CH_4 , CO_2 , Kr



D. Mesure de la surface spécifique et de la texture poreuse

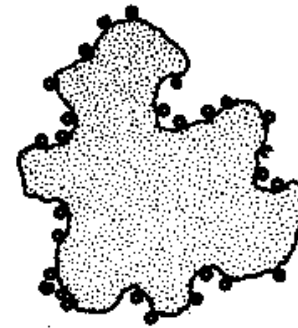
1. Cas fréquemment rencontrés

Solides non poreux: surface spécifique très faible



Solides poreux: haute surface spécifique, hauts volumes poreux

Solides particulaires: surface spécifique fonction de la taille des grains



Catalyseurs: sites actifs sur support poreux ou poudres

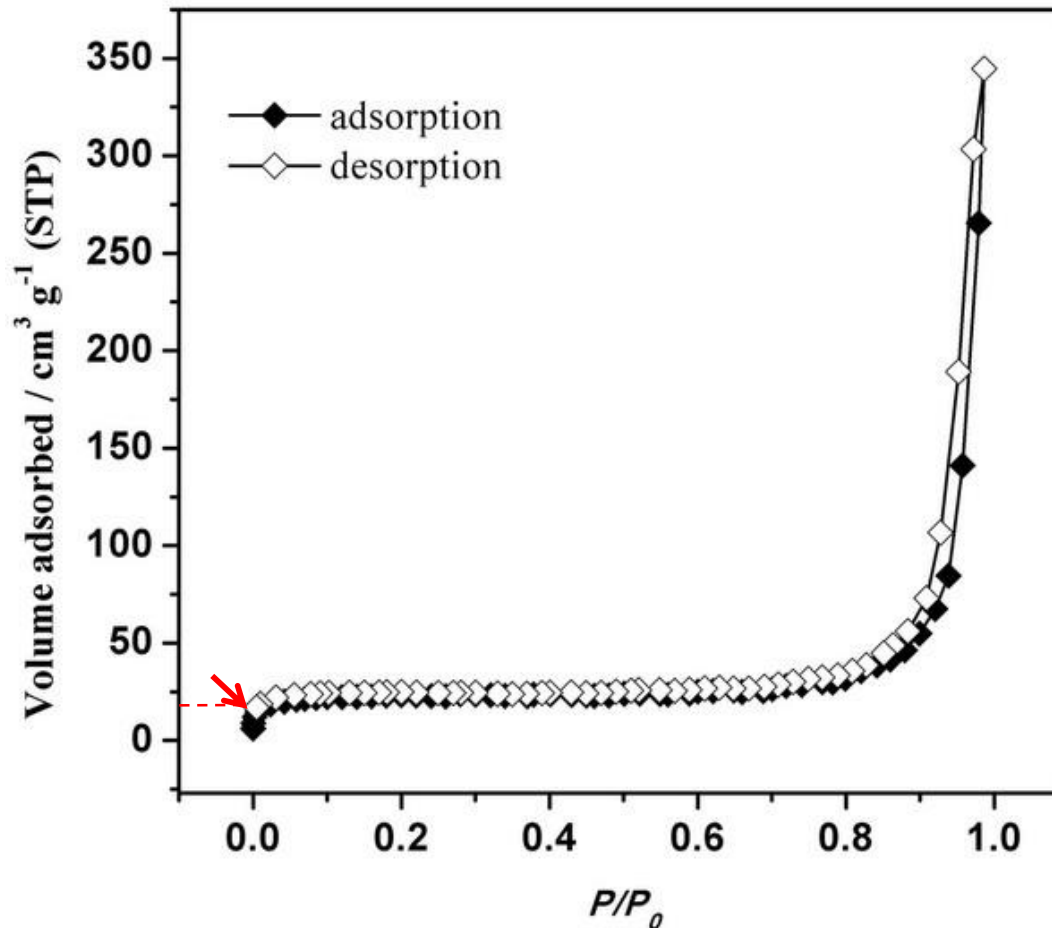
2. Détermination du point de complétion de la monocouche et calcul de l'aire spécifique

connaissant la surface occupée par une molécule d'adsorbat

(rarement possible !)

Exercice :

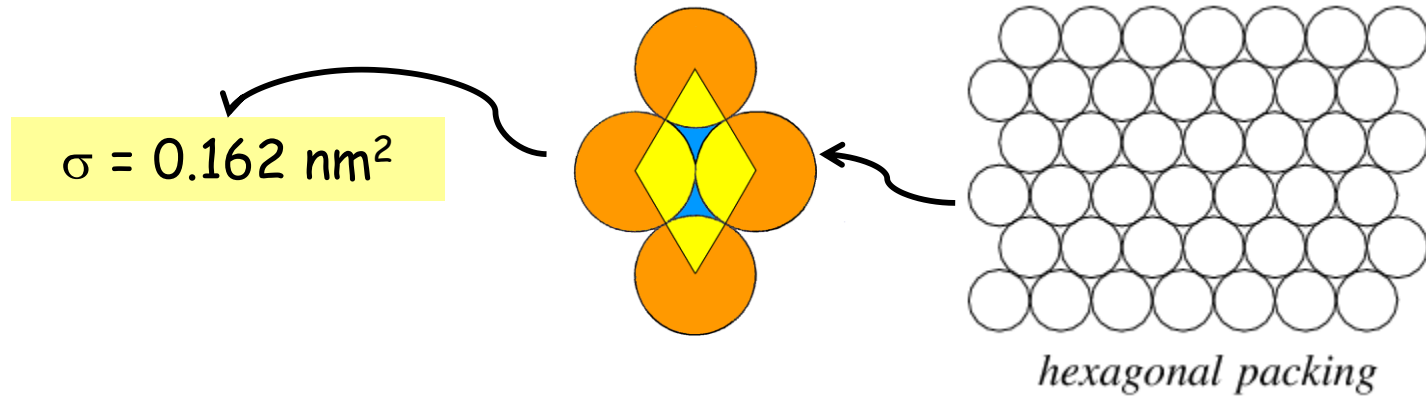
Une (nano)poudre de quartz à grains sphériques présente l'isotherme d'adsorption d'azote suivante à 77K:



- Quel est le volume adsorbé à la complétion de la monocouche ?

20 cm^3/g

- Quelle est la surface spécifique de la poudre ? Données :
 - nombre d'Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 - section d'encombrement de la molécule N_2 : $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$



$$S (\text{m}^2/\text{g}) = \text{nombre de molécules adsorbées/gramme de matériau} \times \sigma$$

$$S (\text{m}^2/\text{g}) = \text{nombre de moles adsorbées/gramme de matériau} \times N_A \times \sigma$$

$$S (\text{m}^2/\text{g}) = \frac{\text{volume adsorbé/gramme de matériau} \times N_A \times \sigma}{\text{volume molaire du gaz}}$$

$$S (\text{m}^2/\text{g}) = \frac{\text{volume adsorbé (cm}^3/\text{g)} \times N_A \times \sigma}{22400 \text{ cm}^3/\text{mol}} = 87.1 \text{ m}^2/\text{g}$$

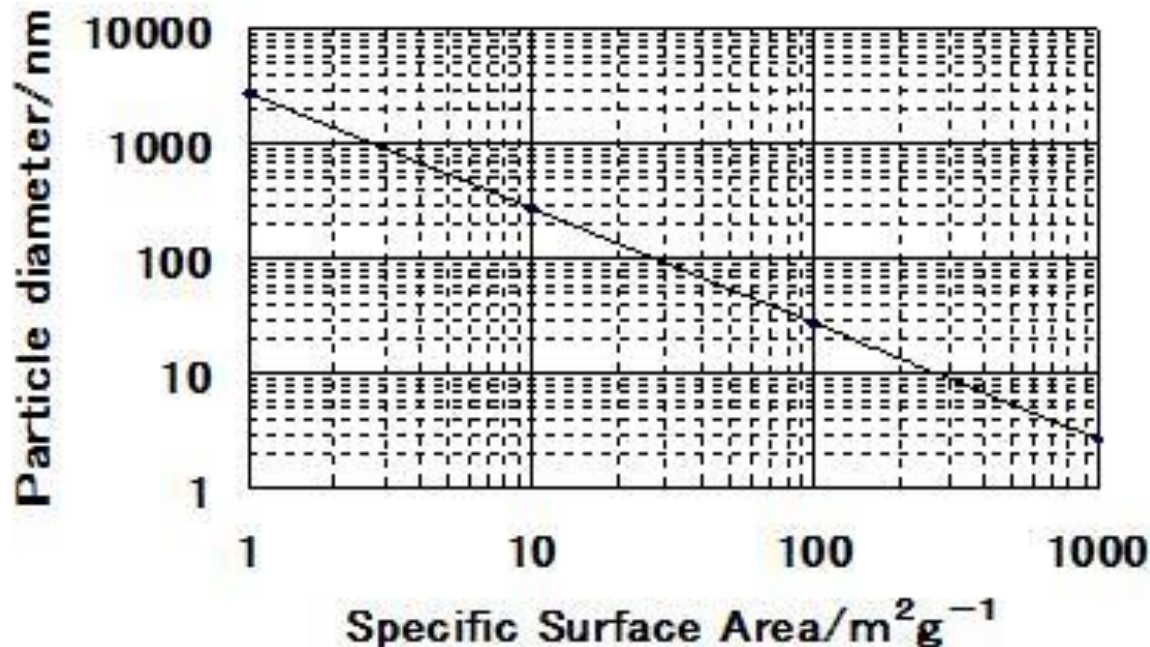
- Quel est le diamètre des grains ? Donnée :

- densité du quartz $\rho = 2.65 \text{ g/cm}^3$

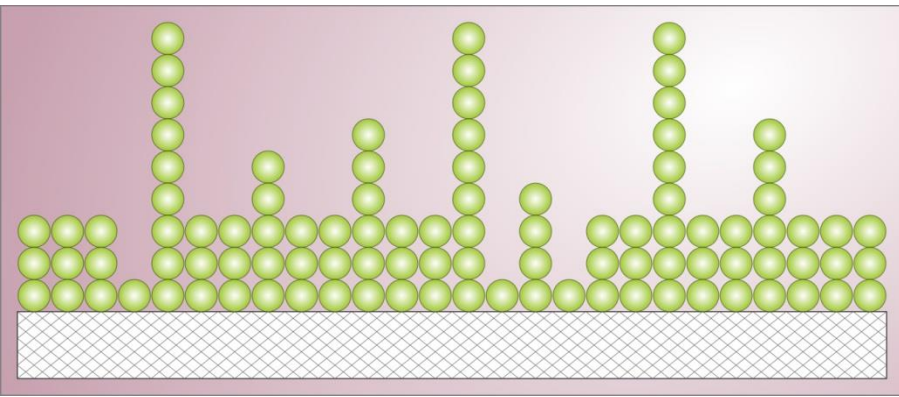
$$S_{\text{spécif.}} = \text{nombre de grains/g} \times S_{\text{grain}} = 87.1 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$V_{\text{spécif.}} = \text{nombre de grains/g} \times V_{\text{grain}} = 1/\rho = 1/2.65 \text{ E6 m}^3/\text{g}$$

$$\frac{V_{\text{spécif.}}}{S_{\text{spécif.}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{4\pi r^2} = \frac{\phi}{6} \quad \longrightarrow \quad \phi = 26 \text{ nm}$$



3. Application de la théorie BET (Brunauer - Emmett - Teller) = théorie simplifiée d'adsorption multicouche (1938)



Moyennant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

$$\frac{x}{x_m} = \frac{C}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \frac{\frac{p}{p_0}}{\left(1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}\right)}$$

avec

x = nombre de moles adsorbées

x_m = nombre de moles adsorbées à la monocouche

et $C = e^{\frac{\Delta H_{\text{ads}} - \Delta H_{\text{cond}}}{RT}}$

et ΔH_{ads} = enthalpie d'adsorption (1^{ère} couche)

ΔH_{cond} = enthalpie de condensation

(= de liquéfaction: couches suivantes)

Linéarisation de l'équation :

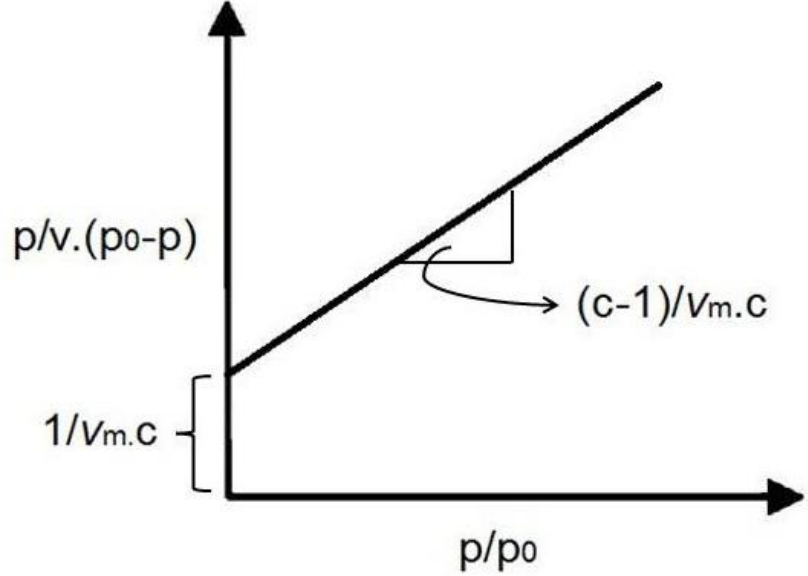
$$\frac{p/p_0}{x(1 - p/p_0)} = \frac{1}{x_m \cdot C} + \frac{C-1}{x_m \cdot C} \cdot p/p_0$$

On trace alors le terme de gauche en fonction de p/p_0

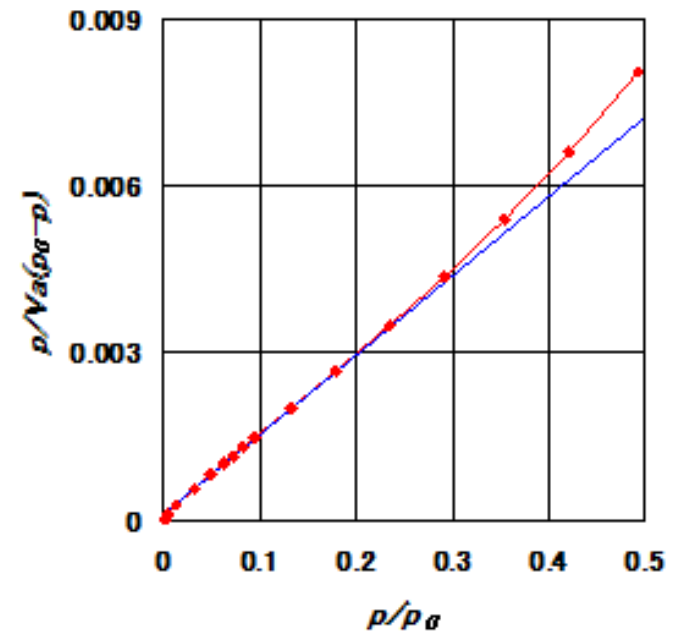
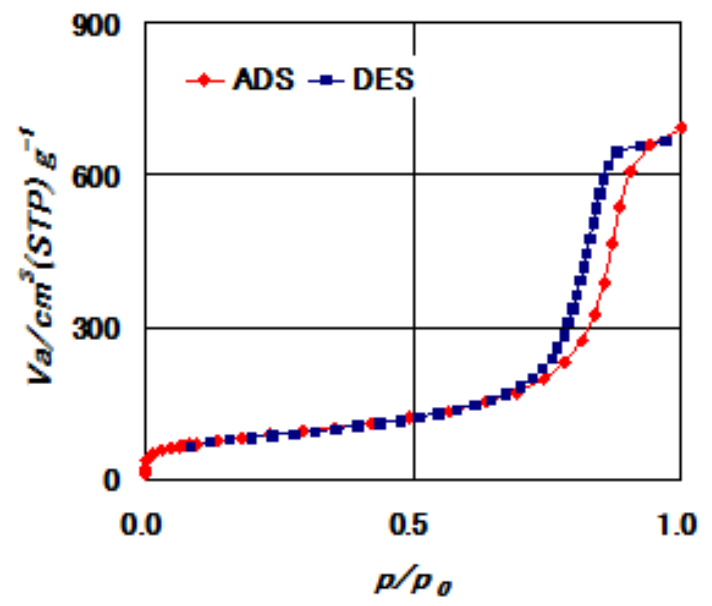
Tracé BET typique (BET plot) :

$$x_m = \frac{1}{\text{slope} + \text{intercept}}$$

$$c = \frac{\text{slope}}{\text{intercept}} + 1$$



Linéarité dans la gamme habituelle de pressions relative $0.05 < p/p_0 < 0.35$



Et donc : $S = x_m N_A \sigma$

Exercice :

Le tracé BET issu de l'adsorption de vapeur d'eau sur du ciment durci donne une pente de 24.2 g/cm^3 et une ordonnée à l'origine de 0.33 g/cm^3 .

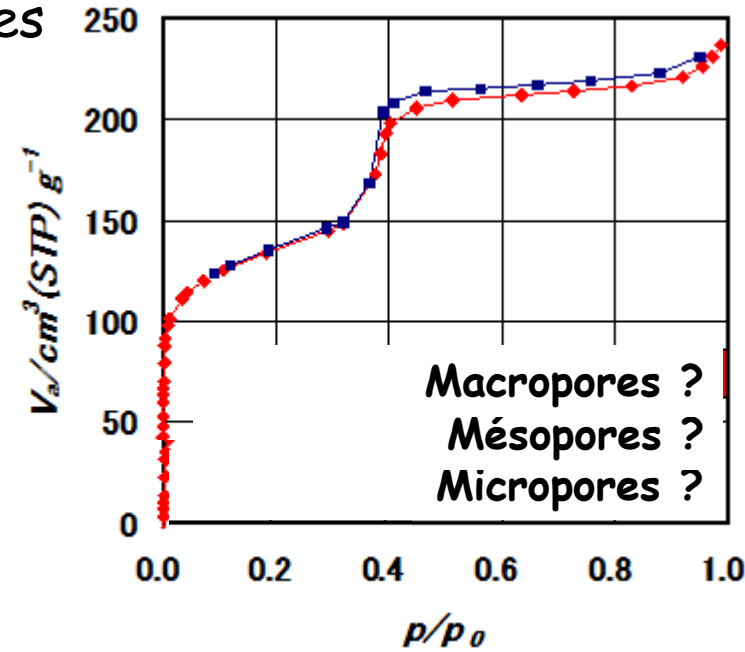
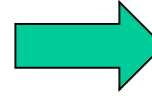
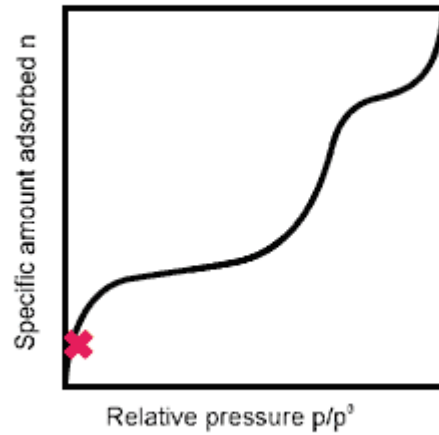
Quelle est la surface spécifique de ce matériau ?

Donnée : section d'encombrement de la molécule H_2O : $\sigma = 0.114 \text{ nm}^2$

$$\begin{aligned} \text{Capacité de la monocouche (cm}^3/\text{g)} \\ &= \frac{1}{\text{pente} + \text{ordonnée à l'origine}} = \frac{1}{24.2 + 0.33} = 0.0408 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S (\text{m}^2/\text{g}) &= \frac{\text{capacité de la monocouche (cm}^3/\text{g)} \times N_A \times \sigma}{22400 \text{ cm}^3/\text{mol}} \\ &= 0.125 \text{ m}^2/\text{g}, \quad \text{soit } 125 \text{ m}^2/\text{kg} \end{aligned}$$

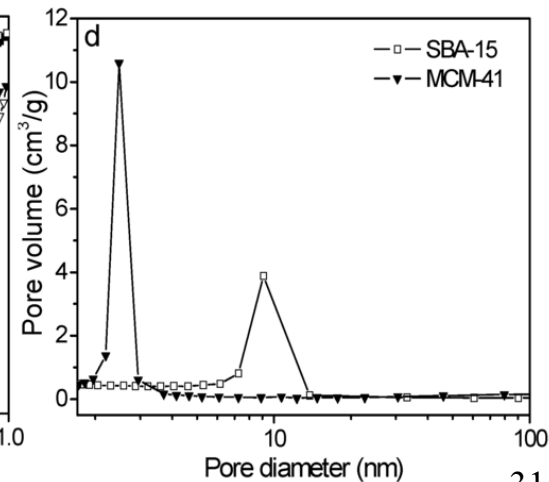
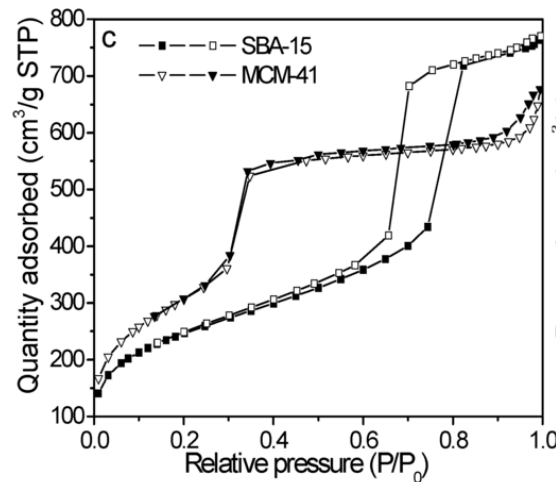
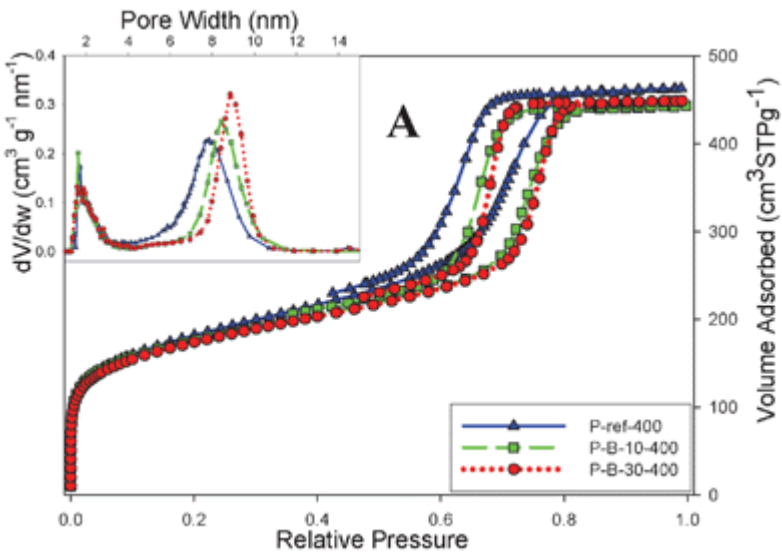
* Détermination des volumes poreux et des distributions de tailles de pores



- Modélisation des isothermes (nombreux modèles disponibles)

Charbon micro-mésoporeux

Silices mésoporeuses



* Remarque finale : comparaison intrusion de Hg / adsorption de gaz

Adsorbent	S_{Hg}	S_{BET}	θ
	m ² /g	m ² /g	deg
Iron Oxide	14.3	13.3	130
Tungsten Oxide	0.11	0.10	130
Anatase	15.1	10.3	130
Hydroxy Apatite	55.2	55.0	130
Carbon Black (Spheron-6)	107.8	110.0	130
0.5 % Ru/ γ -Al ₂ O ₃	237.0	229.0	140
0.5 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃	115.0	112.0	140
TiO ₂ Powder	31.0	25.0	140
Sintered Silica Pellets	20.5	5.0	140
Zeolite H-ZSM-5	39.0	375.0	140
Norit Active Carbon R1 Extra	112.0	915.0	140

Désaccords dus à ... ?

- Hg ne peut pénétrer les micropores ni les petits mésopores
- Imprécisions sur les valeurs de l'angle de contact
- Possibles déformations et rupture des échantillons sous pression

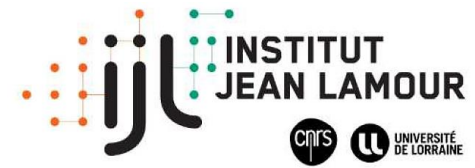
Merci !

Questions ?

Alain CELZARD

alain.celzard@univ-lorraine.fr

Institut Jean Lamour - UMR Université
de Lorraine - CNRS n°7198



Ecole d'automne 2024, Obernai

Caractérisation des matériaux, de l'échelle
microscopique à l'échelle de la paroi et au
bâtiment

19 - 22 novembre 2024



GdR MBS
MATÉRIAUX de CONSTRUCTION BIOSOURCÉS

