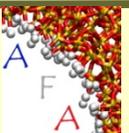
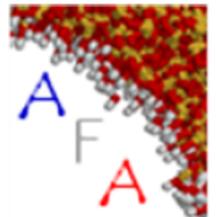


UTILISATION DE LA POROSIMÉTRIE AU MERCURE POUR LA CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX POREUX

ne pas reproduire

isabelle.beurroies@univ-amu.fr

Association Française de l'Adsorption



Plan

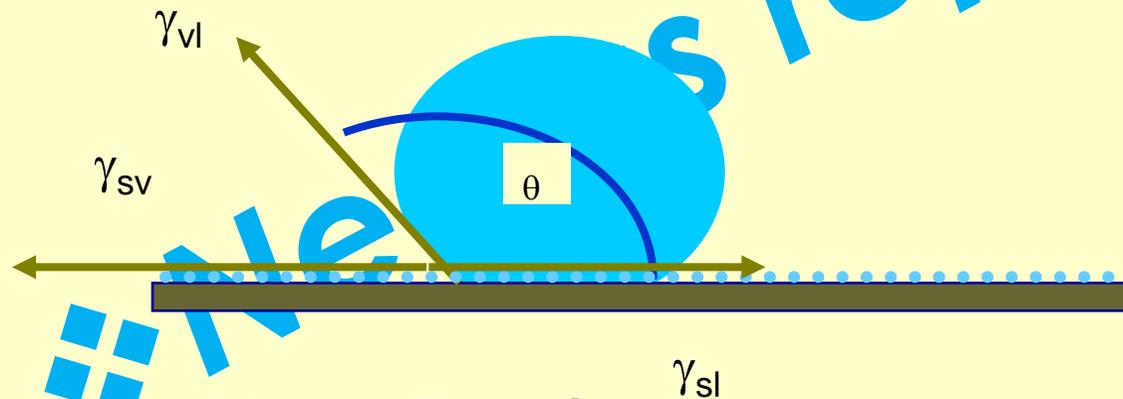
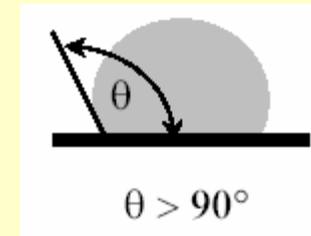
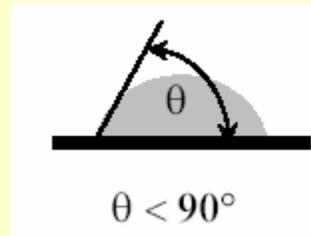
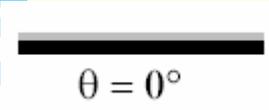
- ❖ Principe
- ❖ Dispositifs expérimentaux
- ❖ Analyse de résultats : volume poreux et distribution taille des pores, surface spécifique, densités, granulométrie
- ❖ Résultats et comparaison avec d'autres méthodes expérimentales
- ❖ Ouverture à d'autres utilisations : compaction, intrusion d'eau et compression de matériaux pour des applications stockage-restitution d'énergie

Ne pas reproduire

Principe :

Equilibre solide/liquide/vapeur

- ❖ Système mouillant : une goutte posée sur un solide s'étale complètement : $\theta=0$
- ❖ Mouillage partiel : un angle de contact peut être défini
- ❖ Non-mouillant $\theta > 90^\circ$



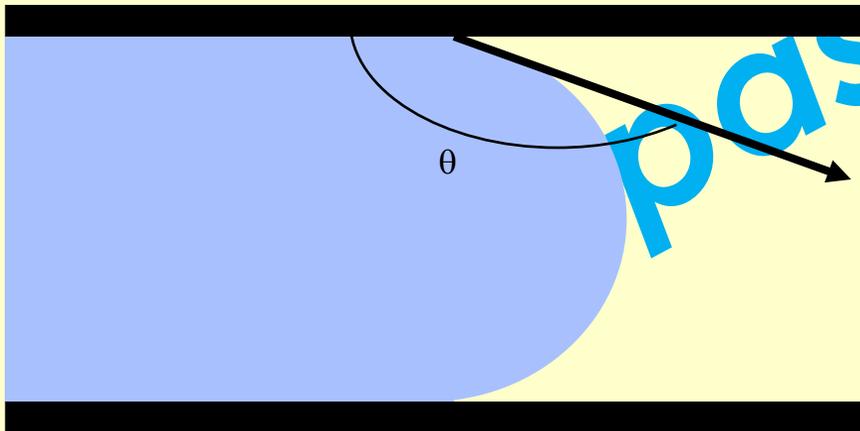
- ❖ Equation de Young-Dupré :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta$$

Principe : intrusion de liquide

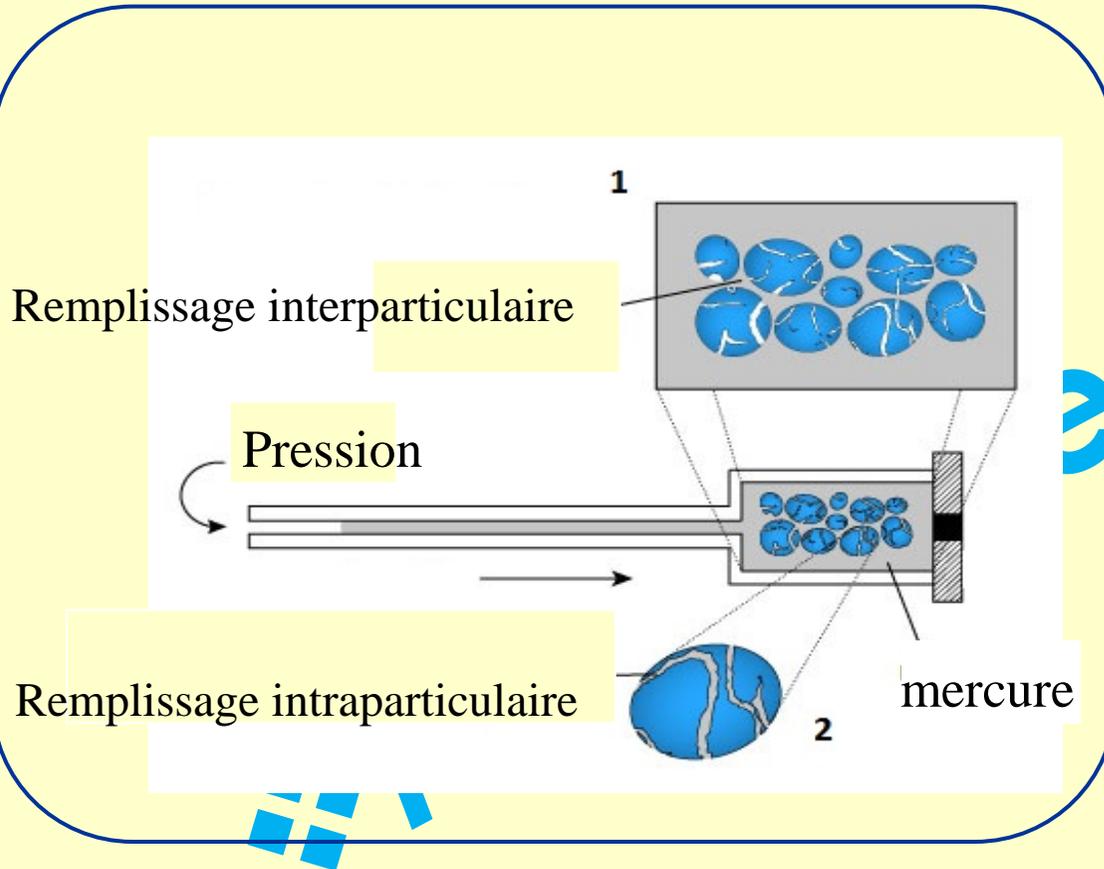
Equation de Laplace-Washburn

$$r_p = - \frac{2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{P_L}$$



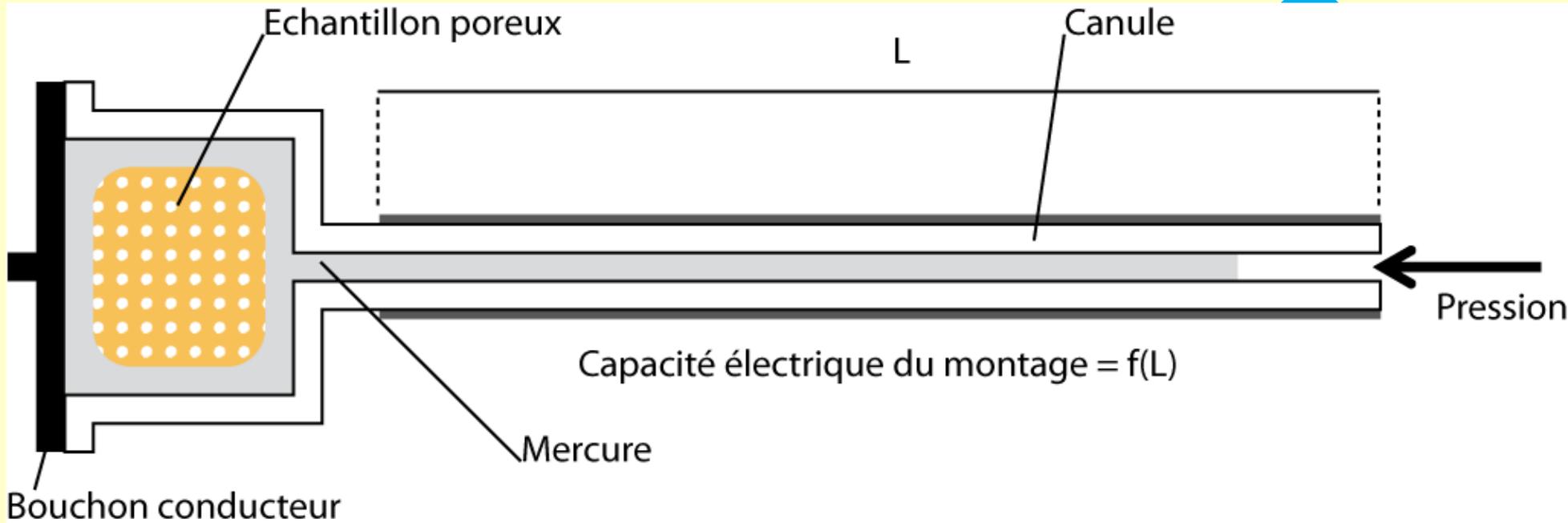
- ❖ Mesure de :
 - ↪ volume/pression
 - ↪ Calcul de:pression=f(r)
- ❖ Détermination de :
 - ↪ distribution cumulée V=f(r)
 - ↪ distribution différentielle : dV/dr=f(r)
- ❖ Inconnue : θ (130–140°)

Principe : intrusion de liquide



La porosimétrie par injection de mercure exploite le caractère non mouillant du mercure, associé à sa forte tension superficielle. Pour une pression d'injection donnée, seule la fraction des pores dont le diamètre est supérieur à une taille critique donnée par la loi de Washburn sera envahie par le mercure.

Dispositifs expérimentaux : Cellule de porosimétrie au mercure ou pénétromètre



$$\Delta \text{Volume } (\mu\text{L}) = C \cdot \Delta \text{capacité (pF)}$$

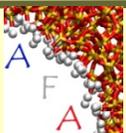
Avec C: constante

Dispositifs expérimentaux :

Déroulement d'une expérience d'intrusion de mercure

- ❖ pesée précise de la masse de l'échantillon
- ❖ mise sous vide de l'échantillon
- ❖ mesure dans le domaine basse pression
- ❖ mesure dans le domaine haute pression
- ❖ Extrusion et cyclage
- ❖ enregistrement $\text{Volume} = f(\text{pression})$
- ❖ corrections de compressibilité du mercure (calculée ou expérimentale)

Ne pas reproduire

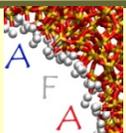


Dispositifs expérimentaux :

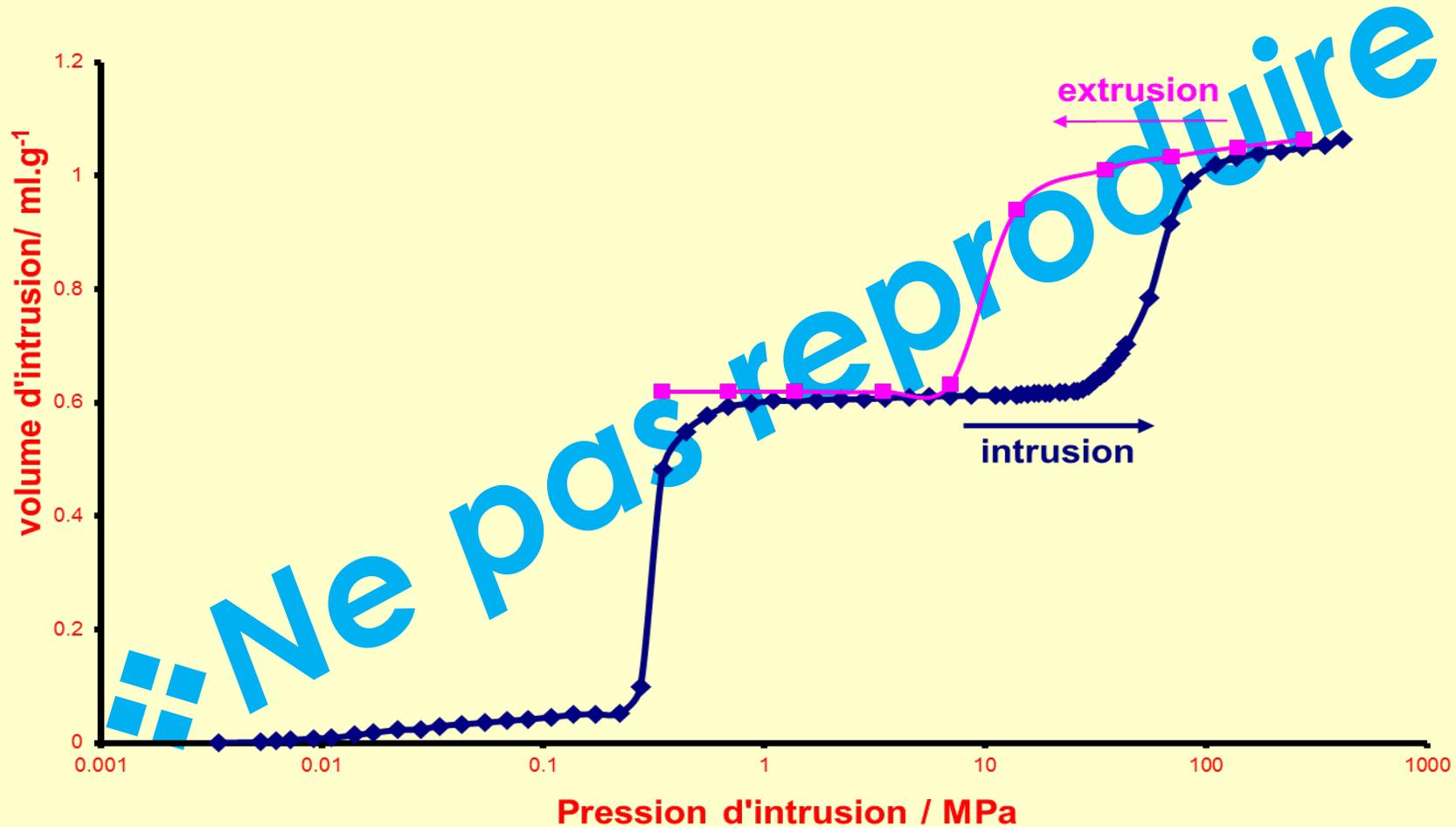
Limites expérimentales

- ❖ **Domaine de pression en intrusion**
 - ↪ de 0.003 MPa (environ 360 μ m)
 - ↪ à 400 MPa (environ 3nm)
- ❖ **Domaine en extrusion**
 - ↪ de 400MPa à 0.3MPa (environ 3 μ m)
- ❖ **Problème : dégradation de l'échantillon**
 - ↪ méthode "destructive", aux pressions élevées échantillon peut être détérioré nécessité de cycler
- ❖ **Pas de mesure de θ , micro-rugosités, impuretés sur la surface modifient le mouillage**
- ❖ **Utilisation du mercure, déchets**

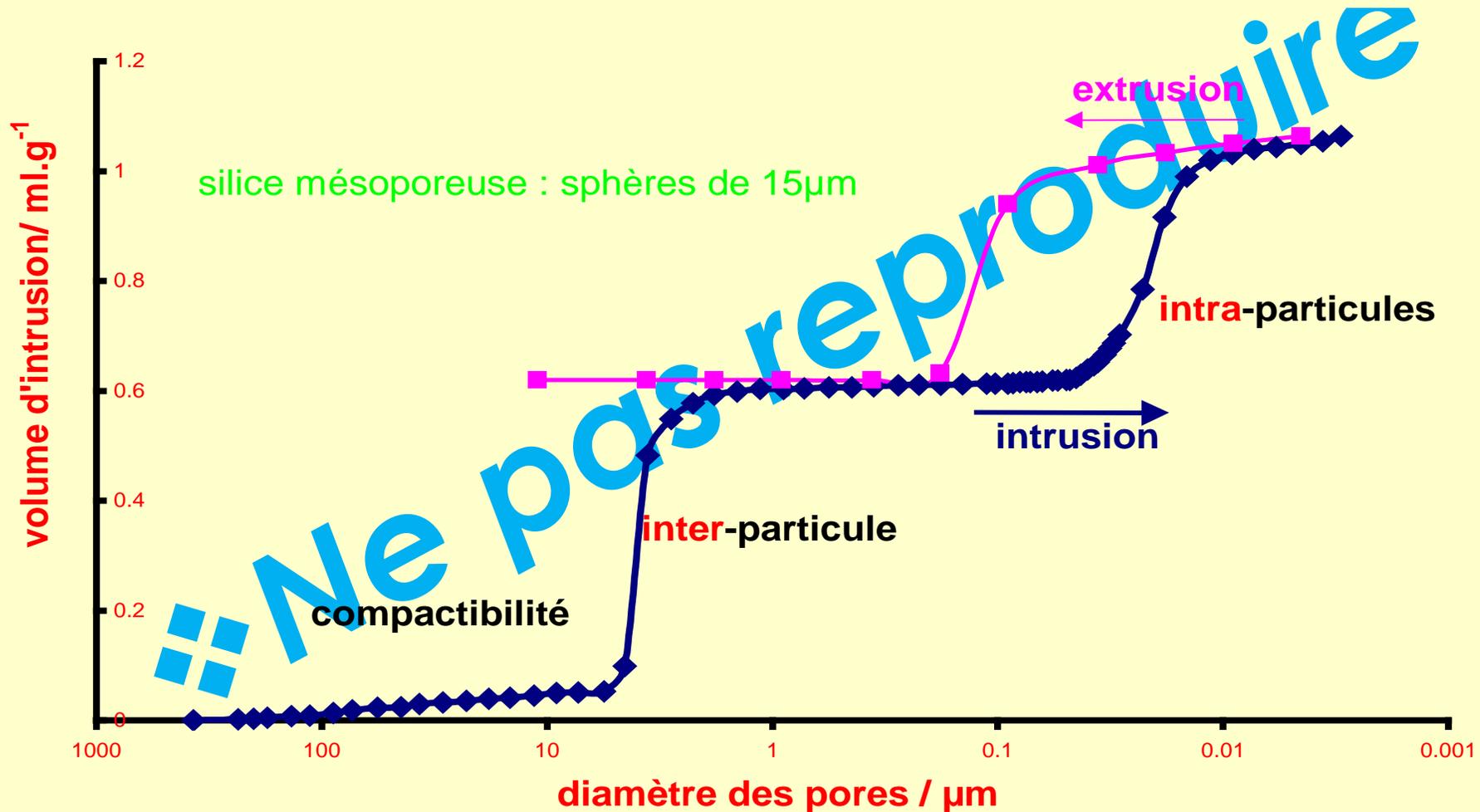
Ne pas reproduire



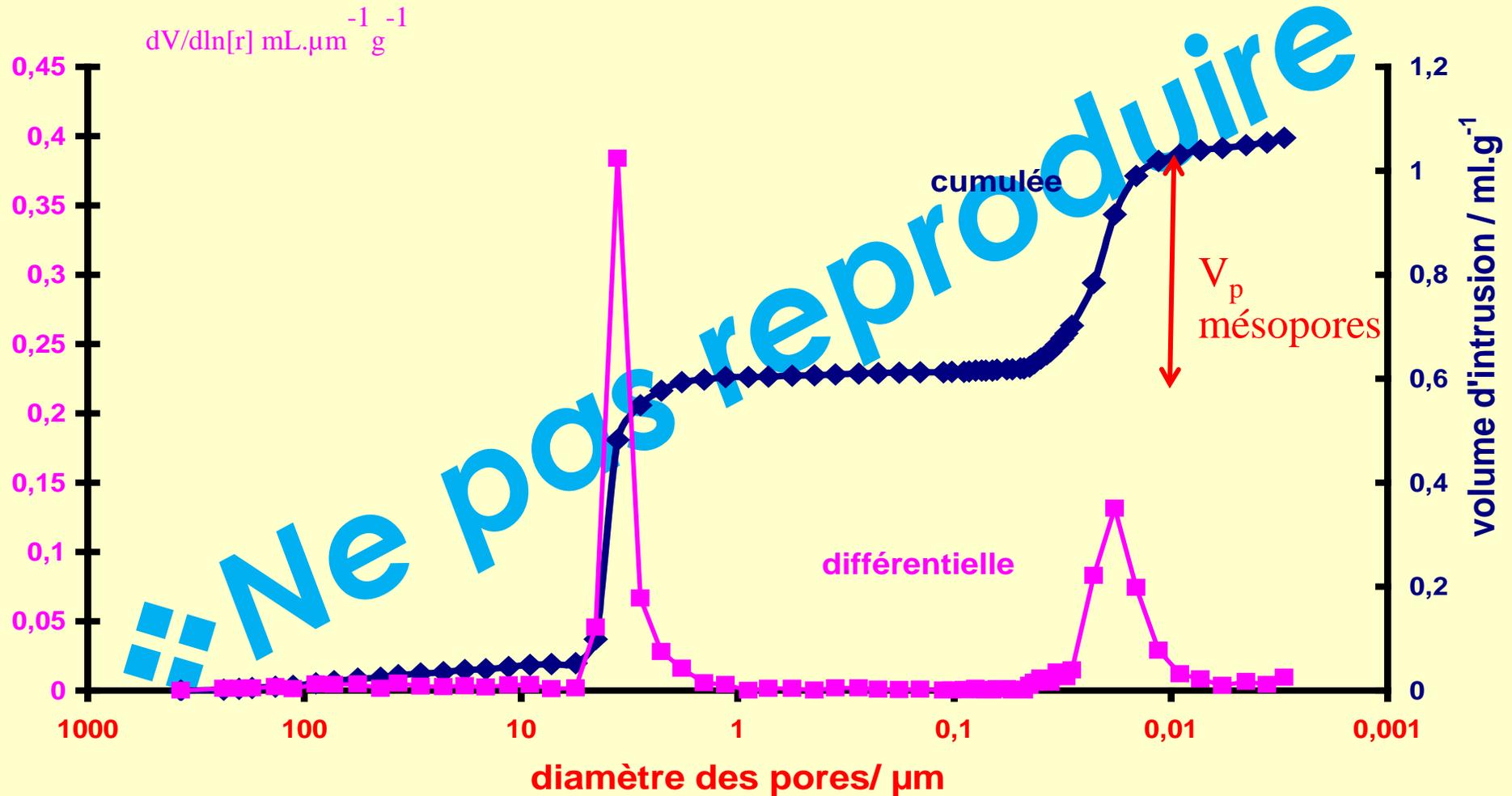
Analyse de résultats : résultats bruts



Analyse de résultats : étapes d'intrusion et d'extrusion



Analyse de résultats : calcul des distributions en volume



Conclusions

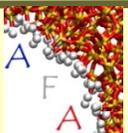
❖ Avantages :

- ↪ rapide (mais faire plusieurs cycles)
- ↪ large domaine de porosité (de 3nm à 360µm)
- ↪ différents types d'information :
 - ★ taille des pores
 - ★ aire spécifique
 - ★ porosité interparticulaire
 - ★ taille des particules
 - ★ Densités (murs, apparente..)

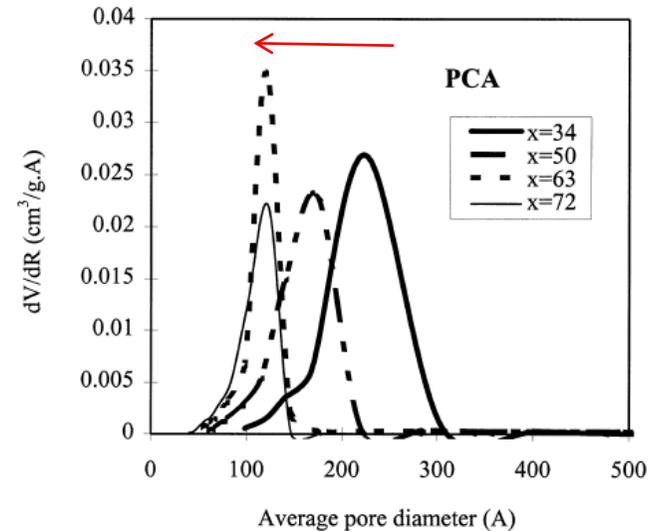
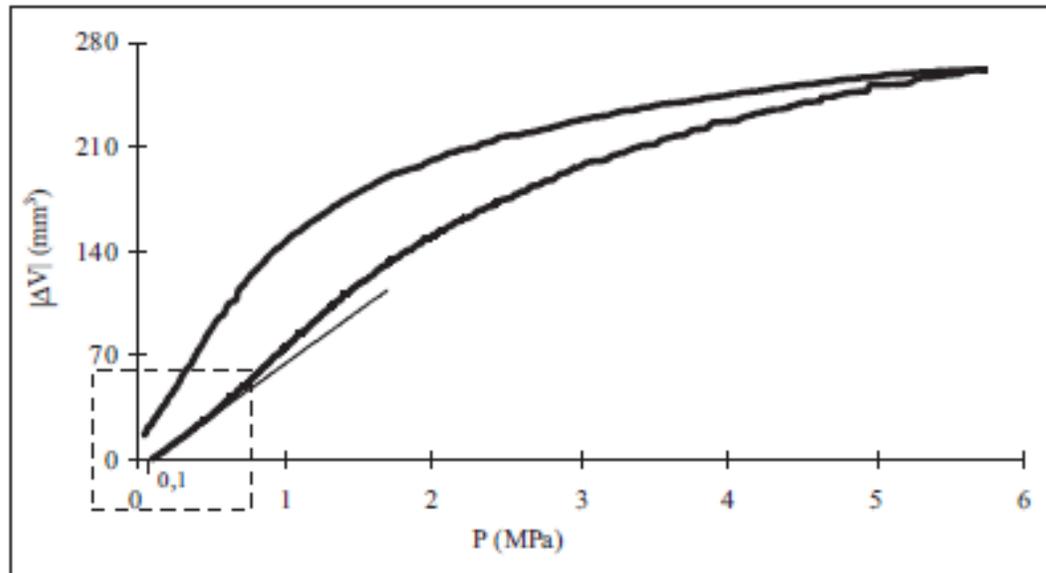
❖ Questions :

- ↪ angle de contact
- ↪ compressibilité du solide
- ↪ rupture du solide
- ↪ mécanisme
- ↪ micropores

ne pas reproduire



Autres utilisations : compression d'aérogels de silice



Hg ne rentre pas dans la porosité
Hystérésis due à la restructuration du matériau

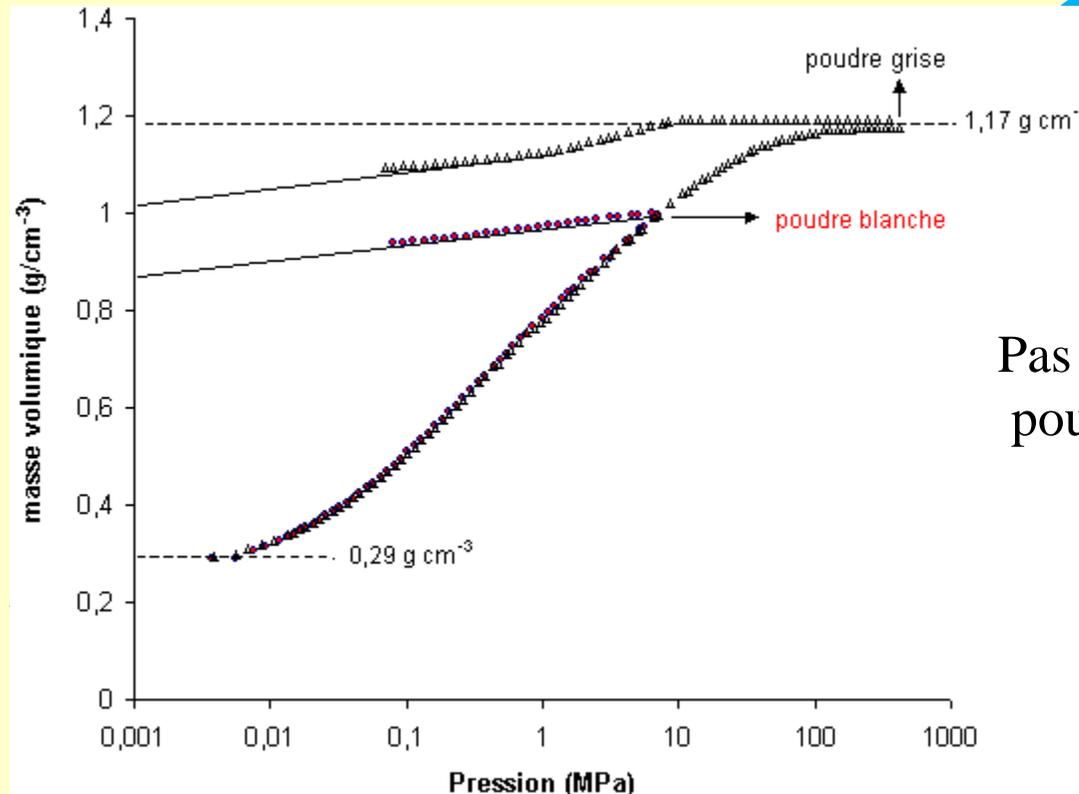
x : 100* densité de squelette

R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J.P. Pirard, *J. Mater. Science* 10 (1995) 1.

Calas, JNCS, 1998

Autres utilisations : tassement stéarate de magnésium

❖ Comparaison de l'aptitude au tassement du stéarate de magnésium par intrusion de mercure

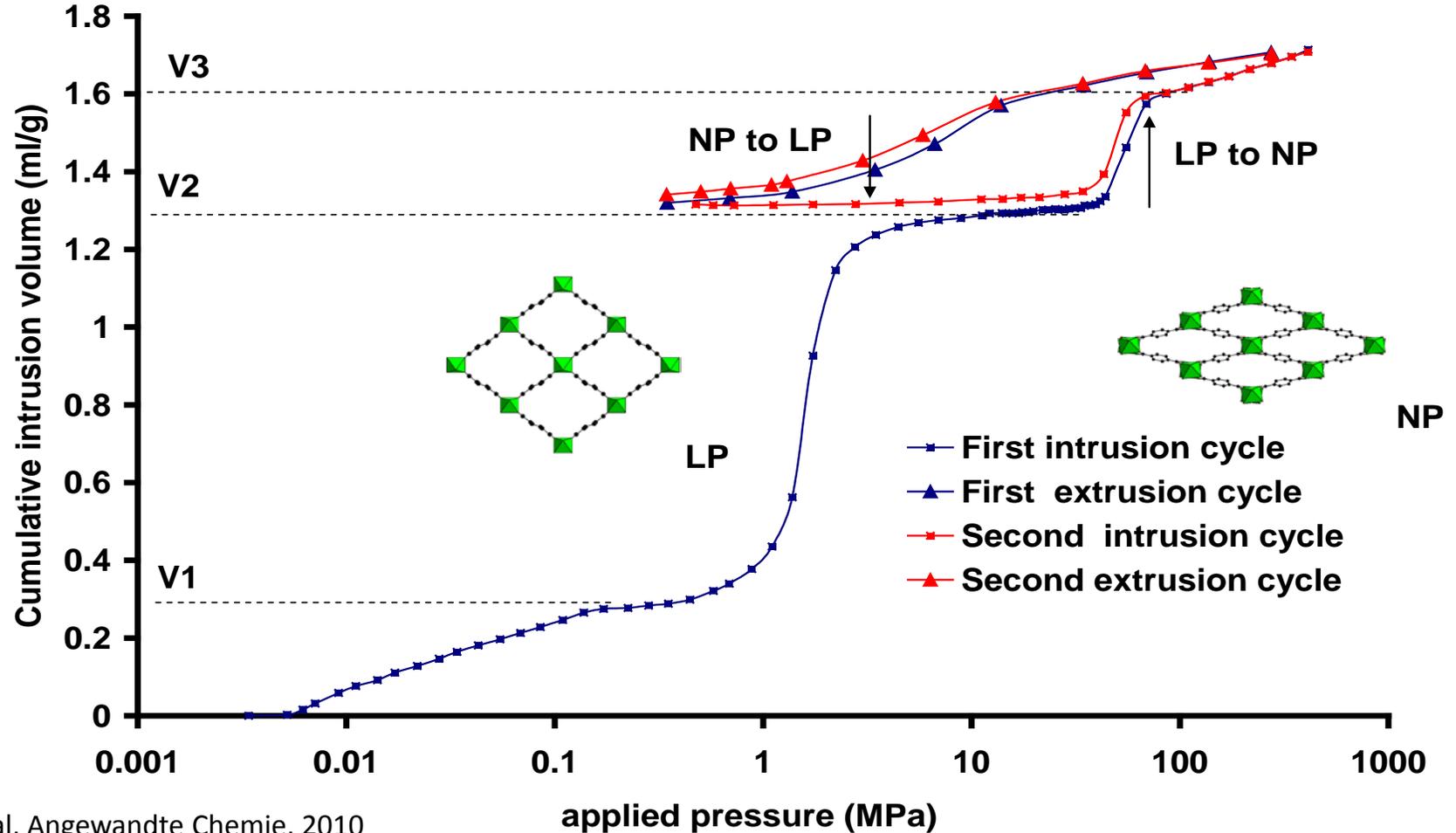


Pas d'intrusion pour
poudre blanche que tassement

Mémoire 5^{ème} année pharmacie

Compression par le mercure de MOFs flexibles

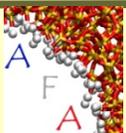
MIL53(Cr)



*I. Beurroies et al, Angewandte Chemie, 2010

Références Bibliographiques

- ❖ H.M. Rootare, “A review of mercury porosimetry”, in Advances experimental Techniques in powder Metallurgy, Plenum Press, p225 (1970).
- ❖ W. C. Conner, A.M. Lane, A.J. Hoffman “Measurement of the morphology of high surface area solids : hysteresis in mercury porosimetry”, J. colloid Interface Sci., 100,p185 (1984).
- ❖ J. Majling, P. Znasik, V. Khandl, S. Komarneni “Porosimeter as a means to measure the compactibility of powders”, J. Am. Ceramic Soc., 77, p 1369 (1994).
- ❖ T. Mathews, G.P. Matthews, S. Huggett, “Estimating particle size distribution from a network model of porous media”, Powder technology, 104 p169 (1999).
- ❖ P. Mayer and R. Stowe, J. Colloid and Interface Sci., 20, p 893 (1965).
- ❖ Denoyel et al, P&PSC, 2004.
- ❖ H. Guieshe, P&PSC, 2006



28-29 novembre 2018

AXE 7 - Caractérisation des matériaux

Environnement scientifique
et technique de la formation



Matériaux divisés, interfaces,
réactivité, électrochimie
<http://madirel.univ-amu.fr>

Porosimétrie au mercure pour la caractérisation de matériaux poreux

OBJECTIFS

- Appréhender la théorie et la pratique de la technique de porosimétrie au mercure pour la caractérisation des matériaux poreux ou pulvérulents
- Savoir déterminer les caractéristiques texturales d'un matériau poreux ou pulvérulent (volume

Environnement scientifique
et technique de la formation



Matériaux divisés, interfaces,
réactivité, électrochimie
<http://madirel.univ-amu.fr>

Adsorption gazeuse et applications : caractérisation des matériaux et séparation ou stockage des gaz

26-28 novembre 2018

OBJECTIF

- Appréhender la théorie et la pratique des principales méthodes d'étude de l'adsorption des gaz en vue de leur application pour la caractérisation des matériaux poreux ou pulvérulents, la séparation des gaz, et le stockage des gaz