MOUSSES MINERALES A PERFORMANCES OPTIMISEES

C. Baux[1], C. Lanos[2], A. Phelipot[2]

[1] *Société K&Co, 84300 Cavaillon.*

[2] *UEB - LGCGM, Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie, INSA-IUT, Rennes.*

christophe.lanos@univ-rennes1.fr

RÉSUMÉ. *Les mousses minérales constituent une alternative à l'exploitation de produits légers fibreux qu'il convient de reconsidérer. Après quelques rappels sur les conditions de formation d'une mousse dans un milieu fluide, différents systèmes de production de mousses sont passés en revue. Le cas des mousses de gypse est ensuite détaillé. Différentes mousses de gypse sont obtenues en modifiant les paramètres de formulation et les conditions de fabrication. Les performances mécaniques et thermiques des différents gypses alvéolaires obtenus sont estimées et comparées aux performances de bétons cellulaires et bétons de chanvre. Les caractéristiques physiques des mousses sont analysées (taille des pores, épaisseur des parois, connectivité des bulles...). Ces résultats pertinents permettent d'identifier des conditions optimales de formation de mousses minérales généralisables à d'autres types de liants minéraux.*

ABSTRACT. *Mineral foam materials represent an alternative to fibrous lightweight products that are to be reconsidered. Following a reminder of the conditions of foam formation in fluid environments we review different foam production systems and provide details concerning gypsum foams. Several types of gypsum foams are achieved by modifying formulation parameters and production conditions. Thermal and mechanical performances of these gypsum foams are then assessed and compared to the ones obtained for cellular and hemp concrete. Physical properties of these foams are analyzed (including pore size, membrane thickness, bubbles connectivity). Relevant results allow the identification of several optimal conditions necessary to mineral foam formation applicable to other mineral binder types.*

MOTS-CLÉS : *mousse de gypse, densité, résistance mécanique, conductivité thermique.*

KEY WORDS: *gypsum foam, density, mechanical strength, thermal conductivity.*

1. Introduction

Les techniques d'isolation de bâtiments anciens par l'extérieur par des systèmes autoporteurs ou la constitution de parois monocouches thermiquement performantes imposent le développement de matériaux présentant un bon compromis entre performances mécaniques et performances thermiques. L'évolution du contexte réglementaire visant à réduire l'utilisation de certains composés fibreux minéraux (fibre de roche, laine de verre) et composés polymères (résines polyester, polyuréthane) doit également être prise en compte lors de la conception d'un système novateur. Les briques à parois minces multiples, composées de terre cuite traditionnelle, constituent une solution intéressante pour former un produit macroscopiquement alvéolaire dont les propriétés mécaniques et thermiques sont suffisantes pour garantir l'aspect structurel et assurer un bilan thermique acceptable. L'optimisation du produit passe par une diminution de la taille des alvéoles (et la multiplication de leur nombre) ainsi qu'une réduction de l'épaisseur des parois. Ce travail d'optimisation doit cependant rester compatible avec les procédés de mise en forme utilisés (extrusion, moulage…). Au regard de cet objectif, le béton cellulaire apparaît comme étant un matériau assez optimisé, sa structure s'apparentant à une mousse minérale dont la taille de pores est comprise entre 0,2 et 2mm et l'épaisseur de parois de l'ordre de 0,1 mm. D'autres solutions faisant actuellement l'objet de différentes études [ALL, 05], consistent à exploiter ce que l'on appelle les éco-matériaux tels que les bétons de chanvre, de roseau, de lin, de bois. Ces composés couplent des charges végétales creuses (pore de l'ordre du mm) à une matrice minérale qui est souvent réalisée à partir d'un liant (chaux, ciment, gypse…). Toutes ces solutions sont caractérisées par la création, éventuellement à des échelles différentes, de cavités généralement remplies d'air, afin d'aboutir à un matériau de densité apparente limitée et de conductivité thermique suffisamment faible. A cette fin, le développement de mousses minérales constitue une alternative qu'il convient de reconsidérer. Après quelques rappels sur les conditions de formation d'une mousse dans un milieu fluide, différents systèmes de production de mousses sont passés en revue. Le cas du gypse est ensuite retenu. Différentes mousses de gypse sont obtenues en modifiant les paramètres de formulation et les conditions de fabrication. Les performances mécaniques et thermiques des différents gypses alvéolaires sont ensuite estimées. Les caractéristiques des mousses sont visualisées (taille des pores, épaisseur des parois, connectivité des bulles...). Ces résultats doivent permettre d'identifier des conditions optimales de formation de mousses. L'approche peut ensuite être généralisée à d'autres types de liants.

2. Principes d'obtention d'une mousse

2.1. physique de la mousse

L'occlusion d'une bulle gazeuse dans une matrice minérale repose sur un équilibre entre la fluidité du mélange lors de sa réalisation, la tension de surface, l'état de pression et la masse volumique. Les principes physiques conduisant à la

formation de telles structures reposent sur la relation due à Laplace et Young (1805) entre la différence de pression Δp entre le gaz dans la bulle et le fluide, et la tension de surface γ à l'interface gaz-fluide. Dans cette relation, R_1 et R_2 sont les rayons de courbure algébriques principaux de l'interface (pour une interface sphérique : $R_1 = R_2$). Une bonne synthèse des bases théoriques sur le sujet est dressée par [BRU, 04] et [LAB, 04].

$$\Delta p = \gamma.(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) \quad (1)$$

Pour former une mousse minérale, différentes méthodes peuvent être exploitées, par exemple en favorisant l'émission d'un gaz, en modifiant les conditions d'interface, par exemple par augmentation de la tension de surface à l'aide d'un tensio-actif, ou en modifiant l'occlusion d'air…

2.2. Mousse syntactique

Une mousse syntactique est une mousse particulière qui est en fait un matériau composite cellulaire. Les cavités sont obtenues en utilisant des charges creuses par exemple des microsphères qui sont bloquées dans une matrice. Ce procédé est très utilisé en présence de matrices organiques (époxy, polyester, polyuréthane ou polypropylène). Un exemple est donné sur la figure 1a. En présence de matrice minérale (silicate de calcium ou gypse), des charges creuses en verre, multi alvéolaires sont utilisées (figure 1b). Ce mode d'obtention de mousse reste pénalisé par les faibles résistances mécaniques des charges creuses. En présence d'une matrice organique, le procédé de fabrication passe par une injection. Par contre, pour les matrices minérales, l'étape de malaxage fragmente dramatiquement les charges.

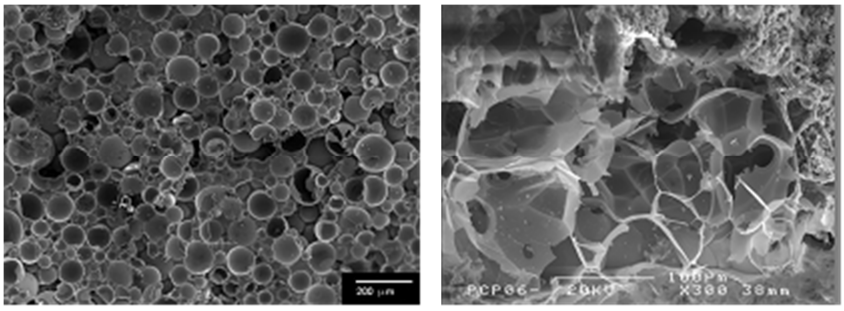


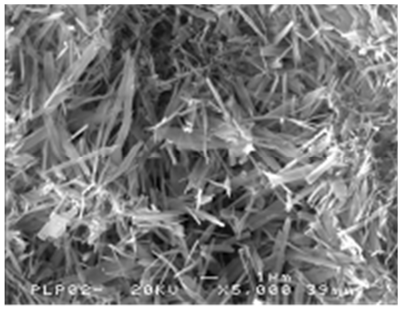
Figure 1. *1a : Mousse syntactique constituée de billes creuses de verre dans une matrice de résine de polyépoxyde (données wikipedia).1b : charge creuse de verre, multi alvéolaire dans une matrice minérale (produit Thermax CL).*

2.3. Mousse par émission gazeuse

Le fait de libérer un gaz dans la suspension minérale fluide peut conduire à la formation d'une mousse. La libération du gaz peut être induite par différentes réactions chimiques, éventuellement couplées aux réactions de prises et de durcissement des liants minéraux. L'optimum est de faire lever la mousse alors que son durcissement intervient.

Différents types de réactions sont susceptibles d'aboutir au phénomène évoqué. Par exemple la présence de carbonate de sodium ou de calcium au sein d'une réaction acide-base peut conduire à la libération de CO_2. C'est le cas par exemple lorsque du calcaire est ajouté à des liants de Sorel (liants phosphomagnésien) [WAG, 04]. Perborates et percarbonates de soude en présence de silicates alcalins conduisent à un relargage également (O_2). Dès 1889, Hoffmann faisait réagir de l'acide sulfurique sur du calcaire pour obtenir un dégazage de $C0_2$ favorisant le bullage de mortiers de chaux. Un autre procédé consiste à coupler de l'oxyde de manganèse, de l'ovalbumine et de l'H_2O_2 de façon à libérer de l'hydrogène. La technique a été testée pour obtenir des mousses d'argiles.

L'exemple le plus exploité reste le béton cellulaire. Sa matrice est obtenue en faisant réagir un mélange de chaux-sable-eau en présence de vapeur d'eau saturée sous haute pression. Cette réaction due à W. Michaelis (1880) permet de synthétiser des silicates de calcium hydratés hydrorésistants (figure 2a). Le bullage est obtenu au moment de la prise par émulsification (Hoffmann 1889). L'introduction de poudre d'aluminium ou de zinc (J.W. Aylsworth et F.A. Dyer 1914) en milieu alcalin (chaux ou ciment) permet d'induire le dégagement d'hydrogène. Dans le cas de l'aluminium, le bullage est accompagné de la formation d'hydrates C_3AH_6 produits par réaction avec la chaux, conduisant à un durcissement. La synthèse hydrothermale favorise ensuite la formation de tobermorite $C_5S_6H_5$ (silicate de calcium).



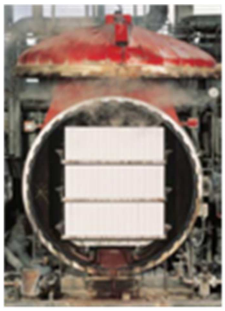


Figure 2. *2a : Structure d'une matrice de silicate de calcium (produit Skamol). 2b : Après démoulage et découpe, le béton cellulaire est placé dans un autoclave (180°C et 10 atmosphères) - document Febecel.*

2.4. Intégration d'éléments tensio-actifs

L'introduction d'un produit tensioactif dans la composition peut également conduire à la formation d'une mousse. Sa présence stabilise l'interface gaz-fluide en la tapissant. Il permet ainsi d'augmenter le gradient de pression entre la phase gazeuse et la phase fluide et conditionne la taille des bulles. Différentes molécules sont exploitées pour formuler ces tensioactifs. Ces molécules ont très généralement été développées afin d'entrer dans la formulation des produits lessiviers (sodium lauryl sulfate, sodium lauryl éther sulfate, CTAB, fluorosurfactant…).

Dans le cas des mousses minérales, le tensioactif stabilise les bulles mais il doit rester compatible avec les minéraux envisagés. Des effets pénalisant sur les temps de prise ou l'acquisition de résistance sont fréquents en présence de liants minéraux hydratés.

Pour que cette technique soit performante, il convient de faire mousser le mélange au maximum pour créer des bulles d'air, tout en limitant la fluidité du mélange. L'excès d'eau peut en effet pénaliser la qualité des phases minérales durcies par excès de dilution et entraîner un dégazage du fluide au repos. Sur le plan rhéologique, ce risque peut être évité en imposant au mélange un seuil de mise en écoulement minimum. Le paradoxe au malaxage est donc d'entraîner un maximum d'air dans un fluide à seuil. Le recours à un malaxeur de type mixeur est une solution courante. Une alternative consiste à produire d'une part la mousse à l'aide d'un canon à mousse (figure 3) à partir d'eau et de tensioactif, puis de mélanger cette mousse à la pâte minérale (figure 4a). Cette méthode est assez performante. Elle conduit cependant à des mousses dans lesquelles le dosage en eau est élevé.



Figure 3. *Exemple de canon à mousse industriel (détail du stator et du rotor).*



Figure 4. *4a : Ajout de mousse dans la chambre de gâchage d'un malaxeur, 4b : Mousse obtenue par dépôt sur une matrice support (données : www.recemat.nl)*

2.5. Intégration d'éléments dispersants

Le principe reposant sur l'introduction dans la formulation de la suspension minérale d'un agent fluidifiant ou dispersant peut conduire à un bullage stable dans une suspension minérale. En se répartissant sur la surface de particules minérales, cet ajout contribue à disperser les petites particules et donc fluidifier la suspension. Un effet stérique important peut être induit par l'adsorption des molécules aux parois des particules. Si la taille des particules est suffisamment fine, leur agencement à l'interface d'une bulle d'air va modifier la valeur de la tension de

surface (figure 5). Dans ce cas la stabilité de parois de la bulle est obtenue sans ajout, voir même avec moins d'eau puisque le dispersant est fluidifiant. Il se trouve que les polycarboxylates, adjuvants fluidifiants de troisième génération des ciments, présentent des propriétés souvent adaptées à la formation de mousses minérales par hydrophobisation des particules.

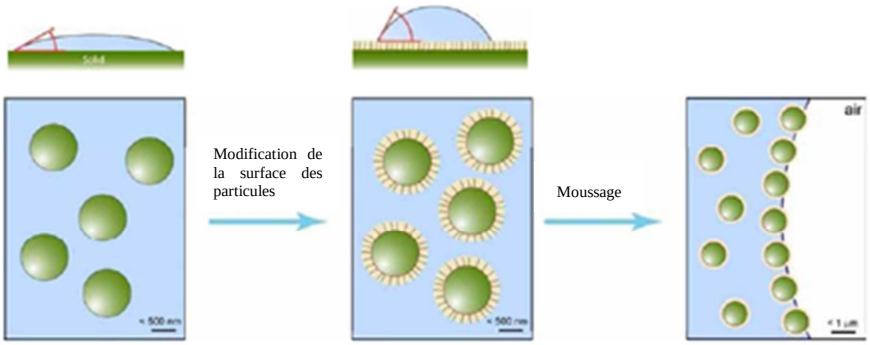


Figure 5. *Hydrophobisation de micro particules [STU, 07].*

2.6. Autres méthodes

D'autres procédés d'obtention de mousse sont envisageables. La méthode par dépôt sur support permet de produire des mousses peu denses. La mousse présentée sur la figure 4b donne un exemple de ce procédé. La matière première est simplement une mousse à cellules ouvertes de polyuréthane qui est métallisée. Le résultat est une structure tridimensionnelle extrêmement poreuse. L'adaptation de cette méthode au cas des mousses minérales n'a pas été constatée.

3. Exemple du gypse

3.1 Mousse par émission gazeuse

Dans le cas du gypse ($CaSO_4.2H_2O$), sulfate de calcium dihydraté, la formation d'une mousse par émission gazeuse peut simplement être obtenue en incorporant dans la formulation à base d'hémihydrate ($CaSO_4.0,5H_2O$), quelques pourcents de sulfate d'aluminium. Cet ajout présente un léger effet fluidifiant puis un dégazage important dès la dissolution. Le temps de prise est largement réduit (1 à 2 minutes maximum). Une mousse de gypse est ainsi rapidement obtenue, la taille des bulles est millimétrique (figure 6a) et la connectivité des bulles faible. L'analyse du gaz libéré révèle qu'il s'agit de SO_3. Le caractère toxique du procédé est donc pénalisant. L'analyse de l'état de minéralisation à la surface des parois des bulles de ces mousses de gypse (figure 6b) montre que la cristallisation est visiblement affectée par l'insertion de l'Al dans la structure du gypse. Les dépôts blanchâtres constatés sur les photos (figure 6) sont induits par la formation de carbonate de sodium (le sodium ayant été introduit comme régulateur de prise).

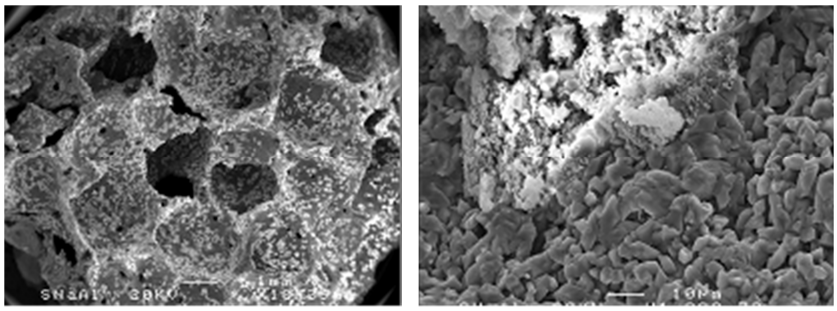


Figure 6. *6a : Mousse de gypse obtenue par émission de SO_3 en mélangeant de l'hémihydrate, du sulfate d'aluminium (6%) et de l'eau. 6.b : Structure minérale.*

Ces mousses de gypse s'avèrent difficile à produire (temps de prise difficile à maîtriser) et ne permettent pas de produire des structures fines : les alvéoles sont certes fermées, mais leur taille reste trop importante.

3.2 Mousses par intégration d'éléments tensio-actifs et dispersants

Différentes mousses de gypse formulées avec différents fluidifiant et tensio-actif sont réalisées. Le liant de base est un mélange de Kerysten ® (sulfate de calcium anhydre produit par K&Co) et de ciment Portland (CEMI 52,5). Les proportions massiques sont de 95 % de Kerysten pour 5 % de ciment. Les tensio-actifs testés sont variés. Leurs teneurs sont limitées aux valeurs conseillées par les fournisseurs. L'effet retardateur de prise du gypse de ces composés est noté. Le fluidifiant testé est produit par K&Co : SemperActis SP20. C'est un fluidifiant poudre à base de polycarboxylate, particulièrement bien adapté aux sulfates de calcium. Il est dosé à moins de 1%. Le dosage en eau est généralement fixé entre 30 et 35 % de la masse de liant sauf lorsque la méthode de formation de la mousse est dissociée.

Différents modes de fabrication des mousses sont utilisés : malaxeur de paillasse traditionnel (Malaxeur Hobart), mixer, générateur à mousse (méthode de formation de la mousse dissociée). La technique de mélange est adaptée de façon à obtenir des mousses de gypse de densité très variables. Après mélange et formation des bulles, les mousses sont laissées dans leur moule jusqu'à durcissement. Le démoulage est réalisé environ 1 h à 2 h après réalisation, les échantillons sont conservés à 20°C et 50 % HR.

La figure 7 permet de visualiser les différentes connectivités obtenues selon les techniques de fabrication utilisées. La connectivité entre alvéoles apparaît directement liée à l'épaisseur de la membrane entre alvéoles. Si la membrane est trop fine, la recherche de la limitation de l'énergie de surface conduit à induire la connexion sous la forme d'un disque creux. Epaisseur de paroi et diamètre du disque creux dans la paroi entre deux alvéoles sont directement liés au gradient de pression entre les deux phases et la tension de surface. Donc la morphologie de la mousse est uniquement reliée à la quantité de phase gazeuse piégée dans la phase fluide lors de

la fabrication de la mousse. L'optimisation de la relation entre structure de la mousse et formulation reste donc difficile à maîtriser.

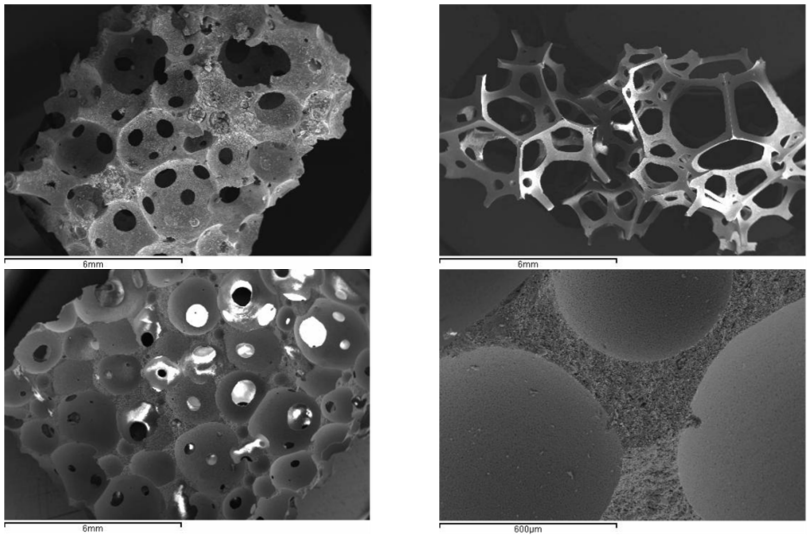


Figure 7. *Différentes mousses minérales obtenues avec des tensio-actifs différents et des modes de fabrication différents.*

Vis-à-vis de la cristallisation de la matrice solide, on peut constater que l'orientation minérale à la surface n'est pas aussi flagrante que dans le cas présenté sur la figure 6b. Les mousses obtenues à partir d'une même formulation présentent des matrices minérales très similaires. Par contre les matrices des mousses obtenues par la méthode dissociée sont beaucoup plus lâches.

3.3 Evaluation des caractéristiques thermiques et mécaniques

Afin de comparer les performances des différentes mousses de gypses réalisées, des essais de rupture en traction et en compression sont réalisés sur des éprouvettes prismatiques (éprouvettes 4x4x16 cm^3) ou cylindriques (ϕ = 11 cm). Par ailleurs, des mesures de conductivité thermique par la méthode du fil chaud sont réalisées.

Les résultats obtenus pour des échantillons de gypse présentant des masses volumiques variables (entre 250 et 1600 kg/m^3) sont évalués et comparés à ceux obtenues sur des matériaux alvéolaires plus complexes à produire (béton cellulaire) ou à celles d'éco-matériaux (figure 8). On peut noter que les techniques de réalisation permettent d'obtenir des mousses de gypse à bas taux de gâchage présentant une masse volumique remarquablement basse.

Les performances mécaniques des différentes mousses de gypses s'harmonisent sur une courbe de tendance très régulière. Plus la matrice est compacte, plus la résistance est élevée. On constate que les performances mécaniques des mousses de gypse sont très comparables à celles mesurées sur du béton cellulaire. Par ailleurs,

les performances des bétons de chanvres se placent en deçà de la tendance proposée pour les mousses de gypse.

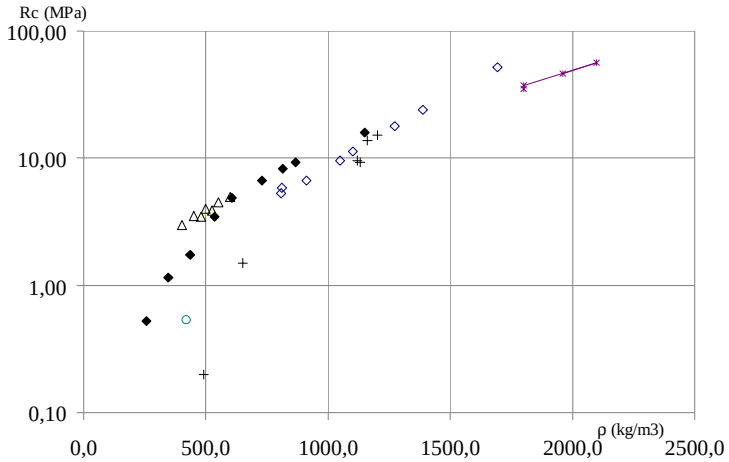


Figure 8. *Evolutions de la résistance en compression en fonction de la masse volumique : losanges : mousses de gypses (marque pleine : E/L = 0,30, marque creuse : E/L = 0,35), triangle : béton cellulaire, rond : béton de chanvre, croix : mousses de gypse obtenues par la méthode dissociée.*

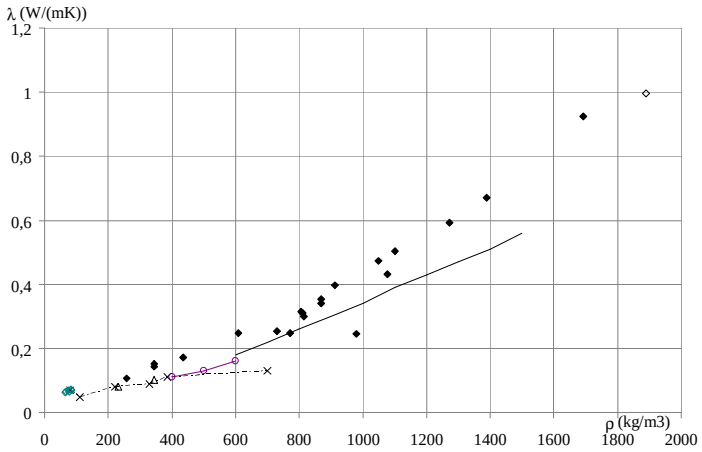


Figure 9. *Evolution de la conductivité thermique vs la masse volumique : losange : Mousses de gypse, croix : béton de chanvre et paille, rond : béton cellulaire, triangle : béton de polystyrène, courbe pleine : conductivité du plâtre selon la norme.*

Vis-à-vis des performances thermiques, l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la masse volumique est régulière. Les performances des différents matériaux testés sont assez semblables, la tendance des mousses de gypse étant légèrement décalée vers des valeurs plus élevée de la conductivité.

4. Généralisation à d'autres liants et conclusions

Les procédés de réalisation de mousses légères formulées avec une matrice compacte peuvent être appliqués à d'autres liants que le gypse. La figure 10 montre la structure obtenue pour deux liants différents, l'un étant saturé de microparticules non solubles, l'autre étant obtenue en couplant liants organique et minéral. Les caractéristiques d'état de surface sont différentes sans que la structure ne soit modifiée.

Optimiser une mousse minérale réclame de disposer d'un liant efficace formulable à bas taux de gâchage tout en garantissant une bonne fluidité, de disposer d'une technique efficace pour piéger de l'air dans la matrice et enfin de disposer d'un temps de prise ou de raidissement court qui permette de figer la structure dans sa configuration. Les performances mécaniques et thermiques ainsi obtenues s'avèrent très pertinentes ce qui doit permettre d'envisager une évolution des champs d'application des mousses minérales en substitution de certains produits fibreux.

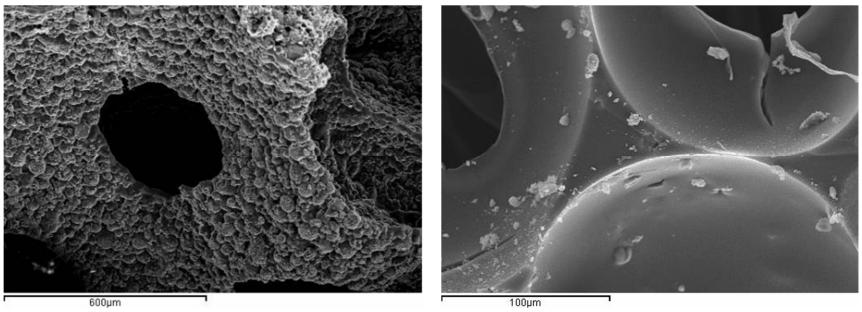


Figure 10. *Différents états de surface obtenus en jouant sur la formulation (même process de moussage) : cas d'une suspension très concentrée de microparticules et cas d'un mélange de liants organique et minéral.*

5. Bibliographie

[BRU,04] BRUCHON J., Etude de la formation d'une structure de mousse par simulation directe de l'expansion de bulles dans une matrice liquide polymère, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.

[LAB, 04] LABIAUSSE V., Rhéologie non linéaire des mousses aqueuses, Thèse de doctorat,

[STU, 07] STUDART A.R., GONZENBACH U.T. , AKARTUNA I., TERVOORT E., GAUCKLER L.J., Materials from foams and emulsions stabilized by colloidal particles. *Journal of Materials Chemistry,* 17 [31] 3283-3289, 2007.

[WAG, 04] WAGH A.S., *Chemically bonded phosphate ceramics, 21st century materials with diverse applications*, Elsevier; 2004.

[ALL, 05] HALLIN S., *Building with hemp*, ed Seed Press, 2005.