

Présentation du matériau d'étude

Dans ce chapitre, nous allons présenter le matériau “superisolant”. Outre la composition généralement utilisée pour ces matériaux, nous allons aussi aborder les propriétés thermiques de ces matériaux et l'impact de la constitution (fraction volumique et nature des constituants notamment) de ces matériaux sur ces propriétés. Nous nous concentrerons ensuite sur la connaissance que l'on a du matériau que nous considérerons jusqu'à la fin de ce manuscrit et qui est le constituant majoritaire des superisolants en terme de fraction massique, à savoir la matrice nanoporeuse de silice. Nous expliciterons ce que nous savons de ces matrices en termes de nature (mode de fabrication et caractéristiques des poudres utilisées) et de comportement hydrophile. Enfin, pour traiter l'organisation matérielle à l'intérieur des ces matrices, nous aborderons la notion de dimension fractale, nombre sans dimension caractéristique de la structure d'un matériau. Une fois la notion de “fractale” précisée, nous finirons ce chapitre par une revue bibliographique des dimensions fractales couramment trouvées dans la littérature sur des matériaux proches de ceux que nous étudierons.

1.1 Généralités sur les superisolants microporeux

1.1.1 Composition et performances des superisolants microporeux

Les superisolants de type microporeux doivent leur dénomination de *superisolant* à leur extraordinaire capacité d'isolation thermique. La figure 1.1, figure tirée de [Ebe07], représente, pour les isolants que l'on trouve couramment dans le domaine du bâtiment (mousses de polystyrène et polyuréthane, et fibre de verre) et pour un superisolant microporeux, l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la pression d'air qui règne à l'intérieur de ces isolants. On constate qu'à pression ambiante, alors que les isolants utilisés habituellement dans le domaine de l'isolation thermique du bâtiment affichent au mieux des valeurs de conductivité thermique effective de l'ordre de $30 - 35 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, les superisolants microporeux atteignent des valeurs avoisinant les $20 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (voir figure 1.1), soit un niveau inférieur à la conductivité thermique de l'air ($25 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à température et pression ambiantes), généralement considéré

comme un excellent isolant thermique. Cette valeur de conductivité effective déjà exceptionnelle se sublime lorsque l'on place le matériau microporeux sous vide primaire ; sous 10 mbar de pression d'air, la conductivité thermique effective du superisolant atteint une valeur qui n'est plus que de l'ordre de $5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Se basant sur la figure 1.1, on peut faire deux autres remarques importantes en ce qui concerne l'évolution de la conductivité thermique de ces différents isolants avec la pression :

- Premièrement, si on veut obtenir des conductivités thermiques de l'ordre de $5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ avec les isolants que l'on utilise traditionnellement, il faut faire chuter la pression qui règne en leur sein en deçà de 0.1 mbar. Ce niveau de pression est extraordinairement faible par rapport à l'atmosphère et il n'existe pas à l'heure actuelle d'enveloppes capables de garantir des durées de service de 30 ans en maintenant un niveau de performance proche du niveau initial.
- Deuxièmement, si on continue de faire chuter la pression régnant à l'intérieur du superisolant microporeux, la conductivité thermique effective de celui-ci ne diminue presque plus. Pour diminuer cette conductivité thermique effective de $1 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (soit un gain de 20%), il faut faire chuter la pression de deux ordres de grandeur. Pour les mêmes raisons que précédemment, cette solution est inenvisageable.

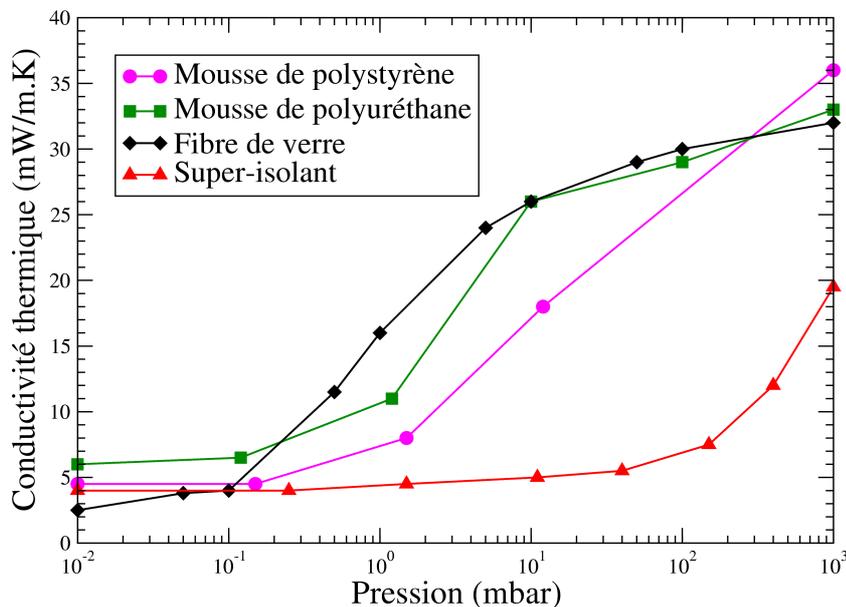


FIG. 1.1 – Conductivité thermique effective de différents types d'isolants en fonction de la pression d'air régnant en leur sein (figure issue de [Ebe07])

L'extraordinaire capacité d'isolation thermique des superisolants microporeux s'explique par leur microstructure et les matériaux qui les composent. Ils présentent généralement trois types de constituants :

- **Une matrice nanoporeuse** : c'est le composant majoritaire (plus de 90 % de la fraction volumique solide) de ces matériaux microporeux, elle doit donc être à base d'un matériau qui soit un bon isolant thermique : en général il s'agit de silice amorphe SiO_2 . Cette matrice est composée de nanoparticules de silice dont le diamètre est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. On distingue clairement la matrice et les nanoparticules sur les deux clichés de microscopie électronique en transmission de la figure 1.3. Cette matrice, comme on va le voir plus loin, confère au matériau de très bonnes propriétés thermiques en terme de convection et de conduction. On détaillera plus finement la structure de cette matrice au paragraphe 1.2.3.
- **Des microparticules** : en très faible fraction volumique ($\leq 5\%$), ces microparticules jouent le rôle d'opacifiant pour les longueurs d'onde dans le domaine de l'infrarouge. Suivant le domaine de température auquel le matériau est destiné, ces microparticules peuvent être à base de carbure de silicium, zircon, oxyde de titane, ... Sur les deux clichés de microscopie électronique en transmission de la figure 1.4, on distingue ces microparticules (en zircon sur ces clichés) en très faible fraction volumique. Les zones blanches sont dues à des arrachements de la matière lors de l'usinage de l'échantillon. De même, les stries qui apparaissent clairement sur ces micrographies sont aussi dues à l'usinage des échantillons. Autour de ces microparticules, on commence à distinguer la matrice nanoporeuse, en particulier sur l'image (b).
- **Des fibres** : en très faible fraction volumique ($\leq 5\%$), elles apportent l'essentiel de la tenue mécanique du matériau. Elles peuvent être de différentes natures suivant les propriétés que l'on veut conférer au matériau (rigidité, souplesse, gamme de température de travail de l'isolant, ...). On les distingue très nettement sur le cliché de microscopie électronique à balayage de la figure 1.5.

La porosité globale de ces matériaux est proche des 90%. Dans la partie suivante, nous allons expliciter plus précisément l'origine de leurs performances en terme de conductivité thermique effective et présenter quelques études qui ont permis d'arriver à ces niveaux d'isolation thermique.

1.1.2 Propriétés thermiques des matrices nanoporeuses de silice et des superisolants microporeux

L'engouement pour l'isolation haute performance date du milieu des années 1980. Au départ, l'intérêt s'est surtout porté sur les aérogels de silice [BF85, FHMS89] ; les aérogels sont des structures très poreuses ($\geq 90\%$) à base de nanoparticules de silice. Assez rapidement, l'intérêt pour l'isolation sous vide s'est manifesté et plusieurs auteurs se sont intéressés aux performances de ces aérogels de silice lorsqu'ils sont placés sous vide [Kam90a, HCF96]. Ces aérogels ont des structures qui sont semblables aux matrices nanoporeuses de silice qui composent les superisolants microporeux.

Plusieurs campagnes expérimentales ont été menées pour connaître précisément les propriétés thermiques des aérogels de silice et des aérogels de silice chargés d'opacifiants qui sont la colonne

vertébrale, en terme de propriétés thermiques, des superisolants microporeux. Les évolutions de la conductivité thermique effective de ces matériaux en fonction de leur densité [FHMS89, SHF92], de la pression d'air [FHMS89, ZHG95, QS05], de la pression mécanique appliquée sur parois du matériau [FHMS89, RSKF95], de l'humidité relative [QS05], de la température [FHMS89, SHF92, RSKF95, QS05, CF00] ou encore de la proportion [RSKF95] et du type [CF00] d'opacifiant ont été largement étudiées expérimentalement. Les principales conclusions de ces travaux sont les suivantes :

- Le transfert thermique attribué à la phase gazeuse est très faible lorsque ces matériaux nanoporeux sont à pression atmosphérique, et celui-ci devient négligeable à des pressions inférieures à 1 mbar. On relie ce comportement à la nanostructuration du matériau ci-dessous.
- La conductivité thermique solide est étroitement liée à la densité et à la structuration des matrices de silice. [SMNF91] montrent que la conductivité thermique solide d'un aérogel varie de la façon suivante en fonction de sa masse volumique :

$$\Lambda_{solide\ aérogel} = \Lambda_{silice} \frac{\rho_{aérogel}}{\rho_{silice}} \frac{1.35 p}{3} \quad (1.1)$$

La relation entre la conductivité thermique solide de l'aérogel et sa masse volumique est donc quasiment linéaire, au facteur p près ; ce paramètre sans dimension dépend de l'aérogel considéré et prend des valeurs qui sont comprises entre 5.4 et 6.4 selon la densité de l'aérogel. Néanmoins, pour deux échantillons de mêmes masses volumiques, le paramètre p peut varier sensiblement ; cette variation est attribuée à la variation de la tortuosité entre deux échantillons.

- La conductivité thermique effective d'un aérogel varie de la même façon que la conductivité thermique de la silice massive avec la température à un facteur près, facteur lié à la microstructure de l'aérogel, et ce dès lors que la température est supérieure à 100 K [SMNF91, SHF92].
- En ce qui concerne les opacifiants, leur impact est très net, et ils font fortement baisser la valeur de la conductivité thermique totale [RSKF95, CF00]. Cette baisse de la conductivité totale est uniquement due à la diminution du transfert radiatif au sein des aérogels et matrices nanoporeuses de silice.

En ce qui concerne les ordres de grandeur des conductivités thermiques solide et totale dans les aérogels, chargés d'opacifiants ou non, le tableau 1.1 présente quelques résultats expérimentaux et donne un aperçu des conductivités thermiques effectives et solides de ces matériaux, ainsi que la variation de ces conductivités en fonction de quelques paramètres. Les pourcentages donnés qui concernent la constitution des matériaux sont des pourcentages volumiques. Les résultats présentés mettent notamment en évidence l'évolution de la conductivité thermique effective en fonction de la densité du matériau, de la pression régnant en son sein, et l'impact des opacifiants sur le transfert radiatif et donc sur la conductivité thermique totale. En ce qui concerne les opacifiants, les résultats issus de [CF00] établissent l'influence de la quantité et de la nature de l'opacifiant sur la conductivité thermique totale. Les auteurs montrent aussi que le type de silice utilisée, en

terme de mode de fabrication des échantillons (aérogels ou échantillons obtenus par compaction de poudres) et de mode de fabrication de la silice (silice précipitée ou pyrogénée), n'est pas sans influencer la conductivité thermique de la phase solide. Quel que soit le type de silice constituant la matrice (aérogels, silice précipitée ou pyrogénée), l'explication de ces très basses valeurs est la même : le diamètre des nanoparticules est de l'ordre de la dizaine de nanomètres ; la matière solide est donc très fragmentée : les nombreuses interfaces nanoparticule/nanoparticule, qui sont autant de zones de constriction des lignes de flux thermique, et la tortuosité du chemin de percolation inhibent autant que possible la conduction par la phase solide.

Référence	Matériau	Conditions de mesure	Grandeurs mesurées
[SMNF91]	100% SiO ₂ ^a , $\rho = 71 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{sol}} = 3.6 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	100% SiO ₂ , $\rho = 124 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{sol}} = 6.3 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	100% SiO ₂ , $\rho = 235 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{sol}} = 10.1 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	100% SiO ₂ , $\rho = 262 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{sol}} = 11.8 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
[SHF92]	100% SiO ₂ , $\rho = 71 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 20 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\Lambda_{\text{sol}} = 5.5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
[ZHG95]	96.75% SiO ₂ , 3.25% ndc ^b , $\rho = 110 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 1 \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 13.7 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
[HCF96]	100% SiO ₂ , $\rho = 220 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 10^{-10} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 17 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	100% SiO ₂ , $\rho = 220 \text{ kg.m}^{-3}$	$p = 1 \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
[CF00]	100% p.SiO ₂ ^c , $\rho = 180 \text{ kg.m}^{-3}$	$p \leq 10^{-5} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 4.2 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	90% p.SiO ₂ , 10% ndc, $\rho = 182 \text{ kg.m}^{-3}$	$p \leq 10^{-5} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 2.5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	80% p.SiO ₂ , 20% FeTiO ₃ , $\rho = 213 \text{ kg.m}^{-3}$	$p \leq 10^{-5} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 3.2 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	80% p.SiO ₂ , 20% Fe ₃ O ₄ , $\rho = 202 \text{ kg.m}^{-3}$	$p \leq 10^{-5} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 3.5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
	80% p.SiO ₂ , 20% SiC, $\rho = 232 \text{ kg.m}^{-3}$	$p \leq 10^{-5} \text{ bar}$, $\vartheta = 300 \text{ K}$	$\Lambda_{\text{tot}} = 2.8 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

^aSiO₂=aérogel de silice

^bndc= noir de carbone

^cp.SiO₂=silice précipitée

TAB. 1.1 – Conductivités thermiques totales (transferts conductifs *et* radiatifs) obtenues expérimentalement et conductivités solides déduites sur différents matériaux microporeux.

Parallèlement à ces études expérimentales ont été menées des études axées sur la modélisation du transfert thermique dans ces matériaux afin d'optimiser leurs caractéristiques. Le problème du transfert thermique dans ces structures peut se décomposer comme la somme des contributions suivantes : la conduction par la phase solide, la conduction par la phase gazeuse, la convec-

tion et enfin le rayonnement. Ces propriétés de transfert sont intimement liées à la nanostructure du matériau comme on va le voir. La matrice nanoporeuse est généralement constituée par des nanoparticules dont le diamètre est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La taille moyenne des pores résultant de l'assemblage de ces nanoparticules est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ce diamètre des pores interdit le développement de tout phénomène de convection gazeuse au sein de la matrice. Pour s'en convaincre, il suffit de calculer le nombre de Rayleigh [TP95] :

$$Ra = \frac{\mathbf{g} \mathcal{B} \mathcal{L}^3}{a \nu_c} \Delta\vartheta \quad (1.2)$$

où \mathbf{g} est l'accélération de la pesanteur, \mathcal{B} est le coefficient de dilatation thermique volumique du gaz, \mathcal{L} la dimension caractéristique du pore, a la diffusivité thermique du gaz, ν_c sa viscosité cinématique et $\Delta\vartheta$ la différence de température entre le point chaud et le point froid du pore.

Si on choisit un diamètre de pore de 100 nm et si on impose une différence de température de 1 K (on se place ainsi dans des conditions draconiennes en terme de gradient thermique), le nombre de Rayleigh vaut $\sim 10^{-14}$. Or le critère de Rayleigh nous indique que les mouvements convectifs induits par le gradient thermique aux parois se développent pour des valeurs de $Ra \geq 1708$. Dans les matériaux microporeux les échanges convectifs sont donc parfaitement négligeables, et ce même à pression atmosphérique.

Des quatre contributions précitées, il n'en reste donc plus que trois à prendre en compte.

Le modèle le plus courant dans la littérature [FHMS89, SMNF91, RSKF95, HCF96, FaHPE08] consiste à considérer la conductivité totale comme la somme des conductivités solides (gazeuse et solide) et radiative, somme à laquelle est ajouté un terme de couplage ; soit :

$$\Lambda_{totale} = \Lambda_{gaz} + \Lambda_{solide} + \Lambda_{rad} + \Lambda_c \quad (1.3a)$$

$$\Lambda_{totale} = \Lambda_{eff} + \Lambda_{rad} + \Lambda_c \quad (1.3b)$$

La contribution de la phase gazeuse au transfert conductif dans un milieu poreux est usuellement [HCF96, GSH99, RDE05, CQ07, FaHPE08] estimée à l'aide de la relation donnée par Kaganer [Kag69] :

$$\Lambda_{gaz} = \frac{\Lambda_{gaz,0} \bar{\ell}}{1 + 2\alpha \frac{\bar{\ell}}{\mathcal{L}}} \quad (1.4)$$

où $\Lambda_{gaz,0}$ est la conductivité thermique du gaz en milieu non confiné (ie lorsque $Kn = \frac{\bar{\ell}}{\mathcal{L}} \ll 1$), α est un coefficient sans dimension dépendant du gaz (α vaut 1.6 pour l'air [FaHPE08]), \mathcal{L} est la grandeur caractéristique des pores et $\bar{\ell}$ est le libre parcours moyen des molécules de gaz. Ce libre parcours moyen des molécules de gaz est calculé à l'aide de la relation classique issue de la théorie cinétique des gaz [Kav99] :

$$\bar{\ell} = \frac{k_B \vartheta}{2^{5/2} \pi R_m^2 p} \quad (1.5)$$

avec k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K), ϑ la température (K), p la pression (Pa) et R_m le rayon des molécules de gaz ($R_m = 1.805$ Å pour l'air [Kav99]).

Néanmoins, dans la littérature, on trouve deux autres formulations de la conductivité thermique gazeuse qui sont moins courantes :

- La première formulation est [Bou95, GGE00] :

$$\Lambda_{gaz} = \frac{\Lambda_{gaz,0}}{1 + \frac{\Lambda_{gaz,0}}{p \mathcal{L}} \sqrt{\frac{\pi M \vartheta}{2 \mathcal{R}}}} \quad (1.6)$$

où $\Lambda_{gaz,0}$ est la conductivité thermique du gaz en milieu non confiné, M sa masse molaire, \mathcal{R} la constante des gaz et ϑ la température. On constate au passage que les deux formulations (1.4) et (1.6) sont très semblables.

- La seconde est la relation issue de [ZHCG94] et dérivée spécifiquement pour de l'air dans [ZHG95] :

$$\Lambda_{gaz} = \frac{60.22 p \vartheta^{-0.5}}{0.25 \rho_{aérogel} S_{spe} \Pi^{-1} + 4.01 \cdot 10^4 p \vartheta^{-1}} \quad (1.7)$$

dans laquelle p est la pression du gaz, ϑ est la température et, S_{spe} , $\rho_{aérogel}$ et Π sont respectivement la surface spécifique (surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules), la masse volumique et la porosité de l'aérogel.

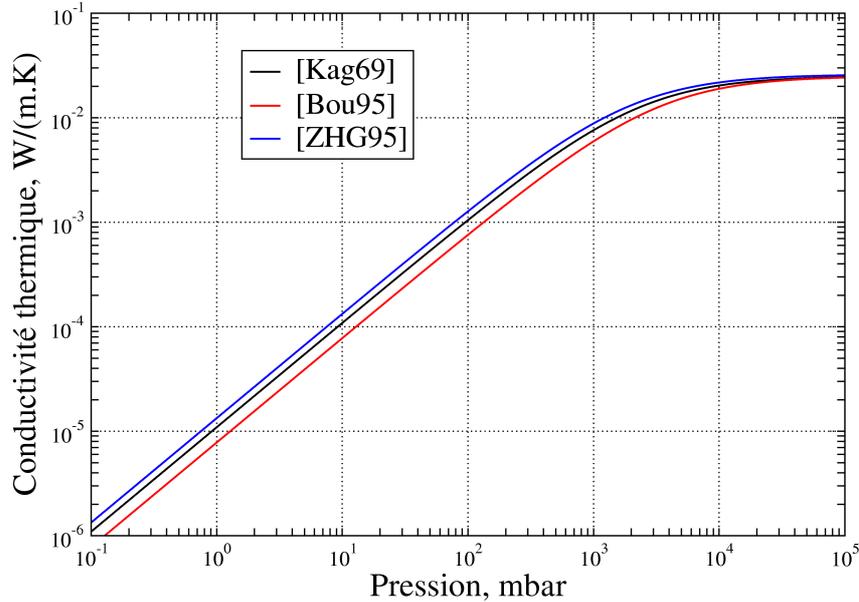


FIG. 1.2 – Évolution de la conductivité thermique de l'air enfermé dans un pore de taille caractéristique 100 nm à 300 K en fonction de la pression d'air régnant dans les pores.

La figure 1.2 présente les évolutions de la conductivité de l'air, déterminées à l'aide des trois formulations présentées ci-dessus, à 300 K dans un pore de diamètre 100 nm en fonction de la pression régnant à l'intérieur de ce pore. On constate qu'à pression atmosphérique, la conductivité thermique de la phase gazeuse est comprise entre $\sim 5.8 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\sim 8.5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ces valeurs sont assez éloignées de la valeur de la conductivité thermique de l'air en état non confiné ($25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$); cela signifie qu'à l'intérieur d'un pore à la pression atmosphérique, le libre parcours moyen des molécules d'air est supérieur à la taille caractéristique du pore, et on se trouve donc en état de raréfaction. Sous une pression d'air de 10 mbar, la conductivité thermique du gaz devient négligeable ($0.2 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) par rapport à la conductivité globale du matériau ($\geq 4 - 5 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). On peut donc considérer que pour des pressions inférieures à 10 mbar, la phase gazeuse ne participe plus au transfert thermique; on note d'ailleurs que faire chuter la pression régnant à l'intérieur de ces superisolants à des valeurs en deçà de 10 mbar ne fait quasiment plus varier la conductivité thermique de ces matériaux microporeux (figure 1.1 et [FHMS89, ZHG95, QS05]).

Connaissant maintenant la valeur de la conductivité gazeuse en fonction de la pression et de la taille moyenne des pores il ne reste plus dans l'équation 1.3 que trois termes à évaluer : Λ_{solide} , Λ_{rad} et Λ_c . Pour le calcul de la conductivité de la phase solide, ces auteurs [FHMS89, SMNF91, RSKF95, HCF96, FaHPE08] proposent plusieurs méthodes, mais aucune qui ne soit purement théorique. Ils considèrent généralement que cette conductivité solide se comporte comme la conductivité de la silice massive en fonction de la température, à un coefficient près qui tient compte de la géométrie du réseau. Dès lors, il leur suffit de faire une mesure à très basse température et sous vide, de sorte qu'il n'y ait plus de transfert radiatif (donc plus de terme de couplage par la même occasion), et d'extrapoler cette valeur à la température d'intérêt. Les deux autres méthodes qu'ils utilisent pour déterminer la conductivité solide de l'aérogel consistent en la soustraction des termes radiatif et de couplage (lorsque ce dernier est pris en compte) à la conductivité effective expérimentale. Le terme radiatif est quant à lui calculé à l'aide de l'approximation de Rosseland à partir du spectre d'extinction expérimental de l'aérogel [FHMS89, SMNF91, RSKF95].

Bien que la majorité des travaux cités ci-dessus qui concernent la conductivité thermique aient été publiés par J. Fricke et ses coauteurs, on trouve d'autres études plus fines, dans le sens où la conductivité thermique totale n'est pas assimilée à une simple sommation des conductivités rendant compte des différents modes de transfert. On citera notamment les travaux de Kamiuto [Kam90a], Zeng *et al.* [ZHG95] ou encore Coquard et Quenard [CQ07]. Ces trois études considèrent le couplage des transferts conductifs et radiatifs par l'équation de conservation de l'énergie [Kam90a, CQ07] ou par une corrélation dérivée de la résolution rigoureuse du problème couplé par [ZHGC95].

Kamiuto [Kam90a] propose d'étudier le transfert thermique dans les aérogels sous vide, de sorte qu'il n'y ait que les contributions conductive due à la phase solide et radiative à prendre en compte. Concernant la conductivité thermique solide, il propose la formulation suivante :

$$\Lambda_{aérogel}(\vartheta) = (1 - \Pi) \exp[-(9.298 - 6.91 \Pi) \Pi] \Lambda_s(\vartheta) \quad (1.8)$$

où Π représente la porosité de l'aérogel et $\Lambda_s(\vartheta)$ la conductivité thermique de la silice massive. La formulation (1.8) ne fait intervenir que la porosité Π et la température ϑ , la structuration matérielle n'est à aucun moment prise en compte. Néanmoins, la comparaison des valeurs de

conductivité thermique ainsi prédites avec les valeurs expérimentales de [FCB⁺87] montre que les résultats sont dans les barres d'erreurs de mesure. Le transfert radiatif est quant à lui traité au moyen de la théorie de Rayleigh puis couplé au transfert conductif en utilisant l'équation de conservation de l'énergie. Les résultats prédits par ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de [BCH⁺88].

Zeng *et al.* [ZHG95] traitent l'aérogel de silice comme une structure périodique. La maille élémentaire est un cube dont les arrêtes peuvent être de forme parallélépipédique ou cylindrique, ou constituées d'un assemblage de sphères. Pour chaque type de maille élémentaire, la formule analytique de la conductivité thermique effective est donnée. Cette conductivité thermique prend en compte la contribution de la phase solide *et* de la phase gazeuse, la conductivité thermique de la phase gazeuse étant déterminée à l'aide de l'équation (1.7). Le transfert radiatif est traité à partir de mesures par spectrophotométrie IR ; une fois le spectre de coefficient d'extinction déterminé, le coefficient d'extinction moyen de Rosseland β_R est calculé, ainsi que la conductivité radiative de Rosseland. Une fois ces grandeurs déterminées, la conductivité thermique effective se calcule à l'aide de la formule disponible dans [ZHGC95].

La comparaison des conductivités totales effectives expérimentales avec celles prédites par le modèle, et l'évolution de ces conductivités en fonction de la pression régnant à l'intérieur de l'isolant, semble très satisfaisante.

Le dernier modèle traitant l'ensemble du transfert thermique dans les structures de type aérogels que nous présentons est celui de Coquard et Quenard [CQ07]. Dans ces travaux, la maille élémentaire est une structure cubique dont les arrêtes sont constituées par des sphères en contact. Dans cette étude, les auteurs prennent en compte une pellicule d'eau à la surface des nanoparticules de silice. La conductivité thermique effective de la maille élémentaire est calculée à l'aide d'un code de calcul de type éléments finis. Les propriétés radiatives sont comme dans les travaux de [Kam90a] évaluées à l'aide de l'approximation de Rayleigh, puis les problèmes conductif et radiatif sont couplés à l'aide de l'équation de conservation de l'énergie. Bien que les conductivités thermiques effectives calculées soient légèrement surestimées, les évolutions en fonction de la pression d'air ou de la densité de l'aérogel sont bien retrouvées.

Les études présentées jusqu'à maintenant traitaient l'ensemble du transfert thermique dans les matériaux microporeux, de façon plus ou moins fine et sur des matériaux idéalisés comme des ensembles de cellules périodiques. D'autres travaux ont été réalisés sur le transfert thermique dans ces milieux microporeux, mais en ne considérant qu'un seul mode de transfert ; on citera notamment les travaux de Rochais *et al.* [RDE05] en conduction. Dans ces travaux, les auteurs s'intéressent au transfert thermique dans des structures qui sont représentatives du matériau réel en termes de porosité, taille de nanoparticules et aussi dimension fractale. La structure est générée en utilisant un algorithme de d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion (Diffusion Limited Cluster-Cluster Aggregation, ou DLCCA, en anglais) ; nous reviendrons sur cet algorithme au chapitre 1.3. Les nanoparticules sont considérées cubiques et la conductivité associée à la silice est de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les résultats obtenus sont intéressants puisque la conductivité solide des struc-

tures générées informatiquement par DLCCA est de $\sim 2.5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour des structures sous vide dont la porosité vaut 90%, soit une valeur qui est proche de ce qui est observé expérimentalement pour des matériaux dont les caractéristiques sont semblables (porosité, taille des grains). L'étape suivante est d'intégrer dans les modèles de manière plus fine les phénomènes qui se produisent à la nano-échelle [DVJG05]. Enguehard [Eng07] s'est aussi intéressé à ces matériaux, et plus précisément à l'impact des caractéristiques (taille, nature et fraction volumique) de la population de particules opacifiantes sur le transfert radiatif dans les superisolants microporeux. En se plaçant dans l'approximation de Rosseland, à partir des propriétés radiatives du milieu calculées à l'aide de la théorie de Mie, il a pu évaluer la conductivité radiative d'une matrice nanoporeuse à 300 K constituée de nanoparticules de silice de diamètre 10 nm ($\Lambda_{rad} = 6.6 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et de cette même matrice chargée avec des opacifiants. Il a ainsi pu déterminer une taille optimale des particules opacifiantes et leur constitution en fonction du domaine de température pour lequel le superisolant était dimensionné. Il montre que le choix judicieux de cette population de particules opacifiantes (constitution, diamètre, fraction volumique), la matrice restant la même par ailleurs, permet de faire chuter la conductivité radiative à une valeur de l'ordre du $\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. On s'aperçoit au travers des valeurs de conductivité thermique solide affichées par Rochais *et al.* [RDE05], et radiative calculées par Enguehard [Eng07], que le transfert radiatif participe à hauteur de 20 à 60% dans le transfert thermique total lorsque le matériau est sous vide à 300 K, selon que la matrice de silice est opacifiée ou non.

Les ordres de grandeur des valeurs affichées par [RDE05] et [Eng07] sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de [CF00, QS05]. Ainsi, on constate que la conductivité thermique totale mesurée par [CF00] sur une matrice de silice précipitée chargée avec 20% de SiC sous vide à 300 K est évaluée à $2.8 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, la conductivité solide étant estimée à $2.0 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La conclusion de cette étude bibliographique est la suivante :

lorsqu'un matériau microporeux est placé sous vide d'air, le transfert radiatif est loin d'être négligeable, comme on peut le trouver dans différentes publications, puisqu'il participe à plus de 25% du transfert thermique total lorsque le matériau est optimisé (chargé en opacifiants), et peut atteindre 60% si la matrice de silice n'est pas chargée.

Jusqu'à aujourd'hui, l'optimisation et la modélisation de ces matériaux se sont surtout portées sur le transfert conductif. Aujourd'hui, leur performance en terme de transfert conductif est telle que pour les améliorer il est nécessaire de s'intéresser au deuxième mode de transfert présent dans le matériau, à savoir le transfert radiatif. Nous avons vu que la matrice nanoporeuse est le constituant majoritaire des superisolants, donc pour modéliser le comportement radiatif des superisolants de manière aussi fine que possible, il est nécessaire de modéliser correctement les propriétés radiatives cette matrice.

Pour la suite, nous nous concentrons donc sur l'étude des propriétés radiatives de la matrice nanoporeuse seule.

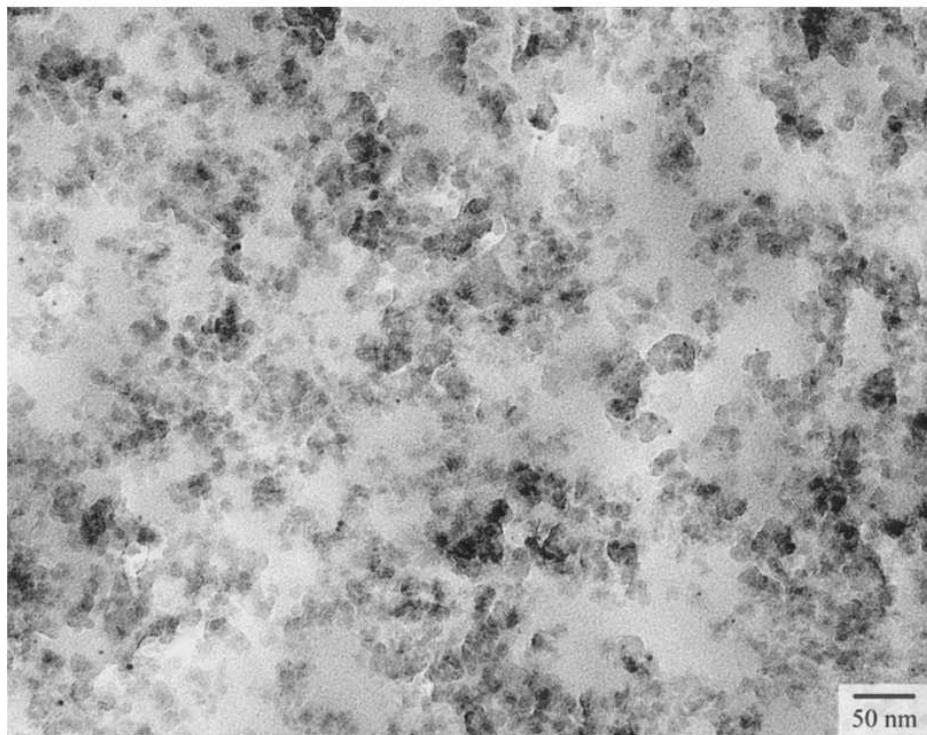
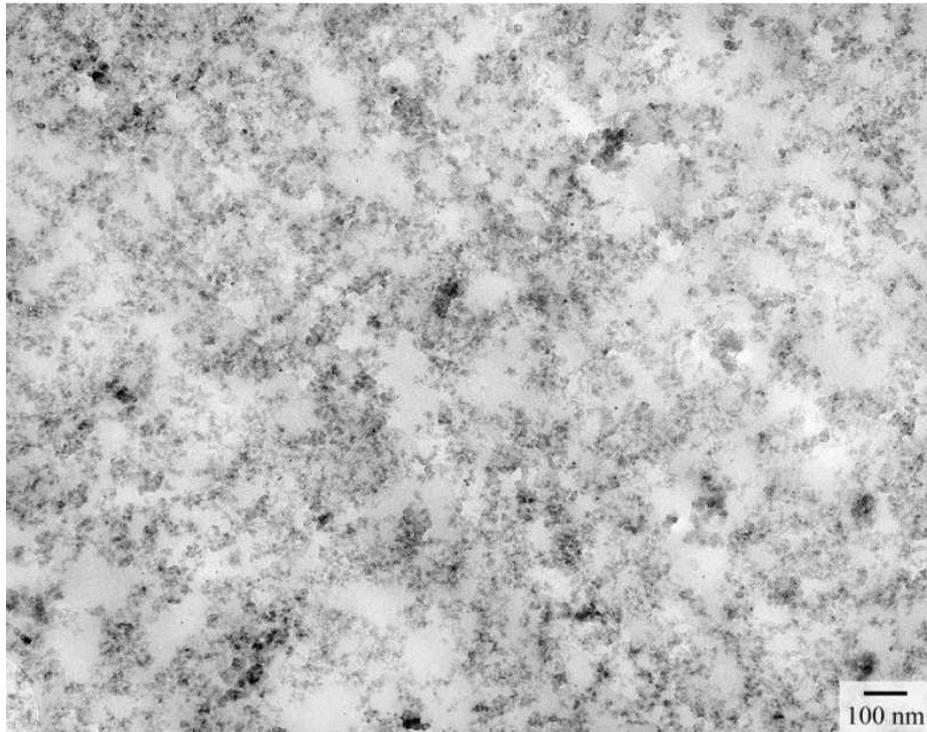


FIG. 1.3 – Images MET de la matrice nanoporeuse, constituant principal du superisolant microporeux.



(a)



(b)

FIG. 1.4 – Images MET d'un échantillon de superisolant microporeux mettant en évidence la présence des particules opacifiantes.

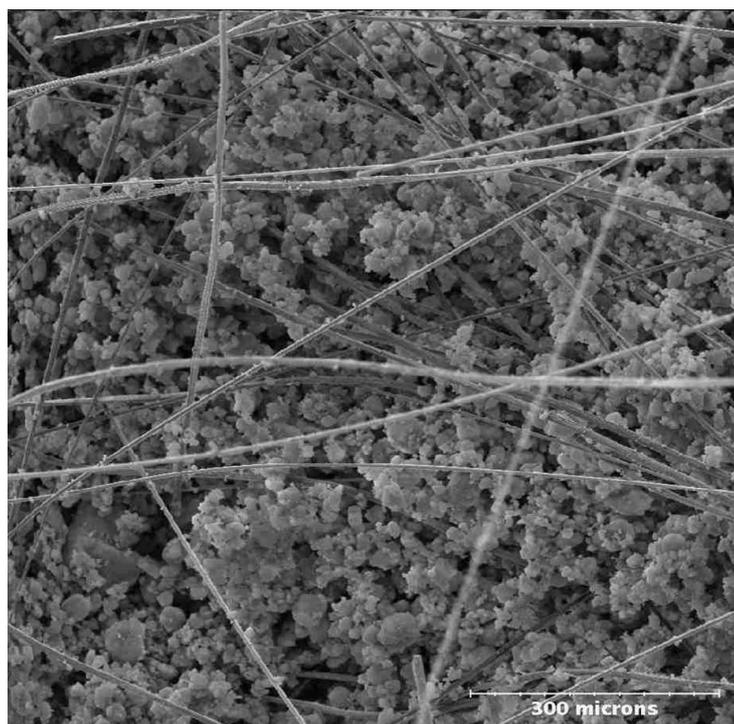


FIG. 1.5 – Image MEB d’un échantillon de superisolant microporeux.

1.2 Description des matrices nanoporeuses de silice

Comme on l’a exposé précédemment, la matrice nanoporeuse est composée de nanoparticules de silice agglomérées. On se propose dans ce paragraphe de présenter le mode de fabrication de ces nanoparticules de silice et leurs caractéristiques (comportement hydrophile, structuration).

1.2.1 Description de la nanoparticule de silice et de sa chimie de surface

Les nanoparticules utilisées pour constituer la matrice nanoporeuse sont à base de silice pyrogénée amorphe. Le qualificatif *pyrogénée* vient du procédé utilisé pour produire les nanoparticules de silice (hydrolyse de tétrachlorosilane), détaillé en annexe A. La figure A.1 représente le processus de fabrication utilisé pour fabriquer de la silice pyrogénée. Il est important de noter que les nanoparticules n’existent en tant que telles qu’au début du processus de fabrication, car dans la flamme ces nanoparticules s’agrègent de façon définitive en des agrégats dont l’ordre de grandeur est de ~ 100 nm [wac]. On appelle *agrégat* une structure résultant de la mise en contact de nanoparticules en fusion entre elles, ces nanoparticules ne pouvant plus se dissocier de cette structure par la suite. Durant la phase de refroidissement, ces agrégats s’enchevêtrent à leur tour pour former des agglomérats de tailles $\sim 1\mu\text{m}$. Ces agglomérats peuvent néanmoins être dispersés lorsqu’ils sont mis en solution (le meilleur solvant étant le toluène) et passés aux ultrasons. En ce qui concerne la surface de la nanoparticule de silice, si celle-ci n’était composée que de sil-

ice pure, la surface ne serait “fermée” que par des groupements siloxane Si – O – Si, représentés en rouge sur la figure 1.6. Si ces seuls groupements constituaient la surface de la nanoparticule, celle-ci aurait des propriétés hydrophobes. Néanmoins, durant le processus de fabrication, des groupements hydroxyle OH viennent se fixer sur des atomes de silicium à la surface de la nanoparticule pour former des groupements silanol Si – OH, représentés en violet sur la figure 1.6. Ce sont ces groupements qui donnent à la nanoparticule ses propriétés hydrophiles, puisque de l’eau peut venir se lier par physisorption à ces groupements silanol (molécule d’eau représentée en vert). Ces groupements silanol sont quantifiés pour les différentes poudres que nous utilisons ; leur densité surfacique est comprise entre 2 groupements par nm² pour la poudre WACKER HDK-T30 et 5 groupements par nm² pour la silice CAB-O-SIL EH5. Si tous les atomes de silicium se trouvant à la surface de la nanoparticule fixaient un groupement hydroxyle OH, la densité de groupements Si-OH serait de 7.8 nm⁻² [cab93]. L’eau est présente dans ces silices sous deux formes [Zhu00] :

- l’eau chimisorbée : ce sont les groupements hydroxyles en surface ou à l’intérieur des nanoparticules. La densité de ces groupements hydroxyles est liée au mode de fabrication de la silice.
- l’eau physisorbée : ce sont des molécules d’eau qui viennent se fixer sur les groupements silanols. Ces molécules d’eau proviennent de l’atmosphère à laquelle la silice est soumise.

La silice CAB-O-SIL EH5 étant la poudre présentant la plus grande surface spécifique et la plus forte densité de groupements silanol, on peut d’ores et déjà pressentir que le comportement hydrophile de la poudre CAB-O-SIL EH5 sera plus marqué que celui des deux autres poudres de silice pyrogénée.

Actuellement on trouve sur le marché des poudres de silice pyrogénée rendues hydrophobes ; les groupements silanol sont remplacés par des groupements complexes [wac] dont on ne connaît pas précisément la nature. Le nombre de groupements silanol par nm² peut diminuer jusqu’à 0.5 pour une poudre fortement hydrophobe. L’inconvénient de ces poudres est la méconnaissance des groupements qui les rendent hydrophobes et qui risqueraient de sensiblement complexifier l’analyse des spectres de transmission et réflexion déterminés par la suite. Nous avons donc fait le choix de ne travailler qu’avec des poudres de silice hydrophile.

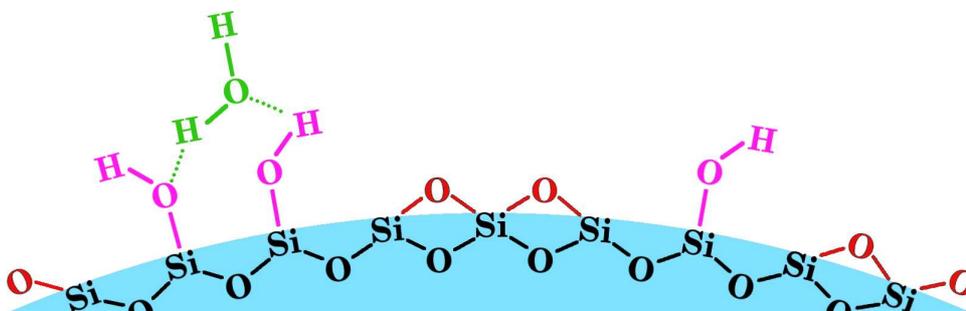


FIG. 1.6 – Groupements se trouvant typiquement en surface des nanoparticules de silice pyrogénée.

1.2.2 Caractéristiques des échantillons fabriqués et mode de fabrication

Pour étudier les propriétés radiatives des matrices nanoporeuses de silice, nous avons fait fabriquer des échantillons à partir de trois poudres commerciales différentes dont les propriétés sont présentées dans le tableau 1.2. L'ensemble des données indiquées proviennent des documentations fournies par les entreprises qui nous ont fourni les poudres [wac, cab, deg]. Les valeurs de diamètre de nanoparticule présentées sont déduites de celles de surface spécifique et de masse volumique ; en supposant des particules parfaitement sphériques et un contact ponctuel entre les particules, on démontre sans peine que la valeur du diamètre de la nanoparticule s'exprime :

$$d_p = \frac{6}{\rho_{poudre} S_{spe}} \quad (1.9)$$

Les trois poudres que nous avons utilisées ont été choisies de sorte que les propriétés de ces

	WACKER HDK-T30	CABOT Cab-O-Sil EH5	DEGUSSA Aerosil COK84
Composition	100% SiO ₂	100% SiO ₂	84% SiO ₂ , 16% Al ₂ O ₃
Masse volumique	2200 kg.m ⁻³	2200 kg.m ⁻³	~ 2480 kg.m ⁻³
Surface spécifique	300 m ² .gr ⁻¹	380 m ² .gr ⁻¹	175 m ² .gr ⁻¹
Diamètre des nanoparticules ^a	9 nm	7 nm	13.5 nm
Taille des agrégats	120 nm	200 – 300 nm	nc ^b
Densité surfacique de silanols	~ 2 nm ⁻²	~ 4 nm ⁻²	nc

^adéterminé à partir de la surface spécifique en supposant un contact ponctuel entre des particules sphériques

^bnc : non communiqué

TAB. 1.2 – Caractéristiques des différentes poudres utilisées pour fabriquer nos échantillons [wac, cab, deg].

poudres diffèrent en termes de composition, surface spécifique et caractère hydrophile comme on le verra dans la partie suivante.

Nous avons donc fabriqué des échantillons de matrice nanoporeuse de silice sans charges, ni fibres à partir des trois poudres présentées au tableau 1.2. Ces échantillons sont des pastilles dont le diamètre est de 20 ou 25 mm et dont l'épaisseur est comprise entre 2.0 mm et 5.9 mm. Une fois que nous connaissons le diamètre et la hauteur du cylindre formé par l'échantillon, nous déduisons la masse volumique apparente à partir d'une pesée de l'échantillon (~ 0.25 gr pour les plus légers). Afin d'une part que les densités de nos échantillons soient assez proches de celles qui sont utilisées pour la fabrication des superisolants microporeux et d'autre part que nos échantillons puissent se tenir, la densité visée est 300 kg.m⁻³. Avant la fabrication des échantillons, les poudres de silice utilisées ont été placées pendant une nuit complète dans un four à l'intérieur duquel la température est supérieure à 100°C afin de retirer une partie de l'eau présente dans la poudre de silice. Les échantillons sont ensuite fabriqués par compression uni-axiale à l'aide

d'un piston à des pressions voisines de 20 bars. Les échantillons ont une couleur blanche et sont presque translucides pour les plus fins. Leur résistance mécanique est très limitée, et leur consistance est friable et pelucheuse car seuls les forces de Van der Waals et l'enchevêtrement des agglomérats de silice maintiennent la cohérence mécanique de l'échantillon.

	Poudre utilisée	Épaisseur	Diamètre	Masse volumique
H1	HDK-T30	2.8 mm	20 mm	270 kg.m ⁻³
H2	HDK-T30	5.9 mm	20 mm	300 kg.m ⁻³
H3	HDK-T30	2.0 mm	25 mm	300 kg.m ⁻³
H4	HDK-T30	5.0 mm	25 mm	290 kg.m ⁻³
E1	Cab-O-Sil EH5	2.1 mm	25 mm	300 kg.m ⁻³
E2	Cab-O-Sil EH5	2.0 mm	25 mm	330 kg.m ⁻³
C1	Aerosil COK84	2.0 mm	25 mm	310 kg.m ⁻³
C2	Aerosil COK84	2.0 mm	25 mm	310 kg.m ⁻³

TAB. 1.3 – Propriétés des différents échantillons sur lesquels nous avons travaillé.

1.2.3 Organisation et caractéristiques de la matrice nanoporeuse

Les matrices élaborées avec la technique présentée précédemment sont extrêmement poreuses ($\approx 85 - 90\%$). Pour qu'une matrice de silice puisse être observée au microscope électronique en transmission (MET), celle-ci est enrésinée, puis à l'aide d'un couteau en diamant, on vient découper des *tranches* d'épaisseur ~ 50 nm. Les images MET présentées à la figure 1.3 ont été obtenues sur une matrice de silice dont la porosité vaut 85%. Ces photos laissent à penser que le matériau peut être considéré comme un ensemble d'amas de nanoparticules reliés entre eux par des structures d'aspect beaucoup plus filamentaire.

A l'heure actuelle, il reste utopique d'espérer caractériser précisément l'organisation spatiale de la matière dans une matrice nanoporeuse de silice constituée de nanoparticules plus ou moins sphériques dont le diamètre moyen est voisin de la dizaine de nanomètres. Néanmoins, expérimentalement, on peut obtenir des caractéristiques globales comme la porosité, la surface spécifique, la distribution de taille de pores ou encore la dimension fractale, dont la notion est définie dans le chapitre suivant (on précise juste ici que la dimension fractale est caractéristique de l'organisation spatiale de la matière). Dans le cadre de nos études, seules les mesures de porosité ont été systématiquement effectuées sur tous les échantillons. La surface spécifique de nos échantillons a été supposée égale à la surface spécifique de la poudre qui a servi à leur fabrication avant compaction, ce qui revient à supposer un contact ponctuel entre les agglomérats. En ce qui concerne la dimension fractale, la complexité pour obtenir des valeurs sur ce type de matériau est telle qu'on s'est essentiellement basé sur la bibliographie exposée au chapitre suivant. Néanmoins, dans le cadre de la thèse de B. Morel [Mor08], quelques mesures ont été faites sur la poudre Wacker HDK-T30 à température ambiante sur le diffractomètre PAXE du réacteur OR-

PHÉE au laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA Saclay). Les résultats obtenus seront présentés dans la partie suivante et comparés à ce qui peut être trouvé dans la littérature.

1.3 Dimension fractale - Notions et application aux matrices nanoporeuses de silice

1.3.1 Définition de la notion de dimension fractale

La notion de fractale est un concept mathématique introduit par Mandelbrot [Man75, Man83] dès 1975 :

“objet fractal” et “fractale”, termes que je viens de former pour les besoins de ce livre, à partir de l’adjectif latin fractus, qui signifie “irrégulier ou brisé”.

Les deux caractéristiques des objets fractals théoriques sont :

- Une dimension propre, appelée dimension fractale ou dimension d’Hausdorff-Besicovitch, intrinsèque à l’objet considéré. La fractalité d’un objet est définie par la relation en loi de puissance (1.10) entre le volume occupé par une partie de l’objet et la longueur caractéristique \mathcal{R} de cette partie. De plus, l’exposant dans cette relation est la dimension fractale volumique.

$$V \propto \mathcal{R}^{D_f} \quad (1.10)$$

Cette dimension fractale a la propriété d’être toujours inférieure ou égale à la dimension de l’espace dans lequel se trouve l’objet.

- L’autosimilarité, c’est-à-dire une hiérarchie infinie de détails et la même géométrie quelle que soit l’échelle à laquelle on regarde l’objet. Les objets fractals les plus simples à appréhender sont les objets géométriques que l’on génère de manière itérative à partir d’un initiateur et d’un générateur. La fractale de Vicsek autosimilaire ordonnée en est un exemple. L’initiateur de cette fractale est un carré de côté 1 (voir figure 1.7 (a)) ; son générateur est représenté sur la figure 1.7 (b). A chaque itération, chaque carré bleu constituant la figure est remplacé par le générateur. Sur la figure 1.8, on présente les résultats que l’on obtient aux itérations 2, 4 et 6. A l’itération 2 (figure 1.8 (a)), la fractale de Vicsek comporte 25 carrés de côté 1 et s’inscrit dans un carré de côté 3. A l’itération 4 (respectivement 6) (figure 1.8 (b) (respectivement 1.8(c))), la fractale de Vicsek comporte $5^4 = 625$ (respectivement $5^6 = 15625$) carrés de côté 1 et s’inscrit dans un carré de côté $3^4 = 81$ (respectivement $3^6 = 729$). Bien qu’on se soit arrêté à la sixième itération, on constate que les figures 1.8 (a), 1.8 (b) et 1.8 (c) sont très semblables à l’œil nu ; pourtant la figure 1.8 (a) est un agrandissement x9 de la figure 1.8 (b) qui est elle-même un agrandissement x9 de la figure 1.8 (c). On conçoit donc que pour un nombre d’itérations infini, quelle que soit l’échelle à laquelle on observe cet objet, il aura toujours la même apparence. A un ordre infini, un tel objet à une hiérarchie infinie de détails. Par ailleurs, il est démontré que la fractale de

Vicsek a une dimension fractale qui vaut $\frac{\log(5)}{\log(3)} = 1.4649\dots$ [Vic83].

La fractale de Vicsek, figure 1.8, a été construite en utilisant un générateur qui est constant tout au long du processus ; on a ainsi généré une structure dite autosimilaire régulière. Mais si maintenant on introduit une part d'aléatoire pour le générateur, c'est-à-dire que pour chaque carré à remplacer par son générateur on génère aléatoirement un nouveau générateur, on obtient alors un objet fractal désordonné : on perd clairement la propriété d'autosimilarité comme elle a été présentée précédemment. La figure 1.9 présente de tels objets aux itérations 2 et 5. Ces objets, bien que non autosimilaires, sont aussi qualifiés de fractals. La dimension fractale de la fractale de Vicsek désordonnée est d'ailleurs la même que celle de l'objet autosimilaire régulier, à savoir $\frac{\log(5)}{\log(3)} = 1.4649\dots$.

La définition d'un objet fractal sur la base de la reproduction d'un même motif dans ses détails de plus en plus fin une infinité de fois n'est qu'un concept mathématique. Dans la vie réelle, un objet ne pourra être considéré comme fractal que sur un nombre limité d'échelles de grandeur. On sera donc amené à considérer deux longueurs caractéristiques de l'objet appelées longueurs de coupure. On distingue :

- la longueur de coupure inférieure qui est la longueur minimale pour laquelle la relation (1.10) est valable.
- la longueur de coupure supérieure ou longueur de corrélation, ξ , qui est la longueur maximale pour laquelle la relation (1.10) reste valable.

La nature foisonne de structures qui sont fractales (comme il s'agit d'objets réels, ils ne sont fractals que sur un domaine limité) : on peut citer par exemple la côte de Norvège ($D_f = 1.52$ [Fed88]), la ramification des bronches dans les poumons ($D_f = 2.97$ [Sap01]), les branches et rameaux des plantes, les nuages, le brocoli et le chou-fleur ($D_f = 2.7$ et 2.8 [Kim97]), certaines pierres argileuses [MH86] ou encore l'écorce des arbres. Concernant de l'écorce des arbres, plus de 60 ans avant la naissance du terme de **fractale**, J. Perrin écrivait dans la préface de [Per13] :

“...sur un tronc d'arbre par exemple, il suffira de m'approcher pour distinguer sur l'écorce rugueuse les détails que je soupçonnais seulement, et pour, de nouveau, en soupçonner d'autres. Puis, quand mon œil tout seul deviendra impuissant, la loupe, le microscope, montrant chacune des parties successivement choisies à une échelle sans cesse plus grande, y révéleront de nouveaux détails, et encore de nouveaux, et quand enfin j'aurai atteint la limite actuelle de notre pouvoir, l'image que je fixerai sera bien plus différenciée que ne l'était celle d'abord perçue.”

Pour revenir au sujet qui nous intéresse, expérimentalement, il a été montré que nombre de structures formées par agrégation de petites particules peuvent être caractérisées par une dimension fractale.



FIG. 1.7 – a) L'initiateur de la fractale régulière de Vicsek; b) Le générateur de la fractale régulière de Vicsek.

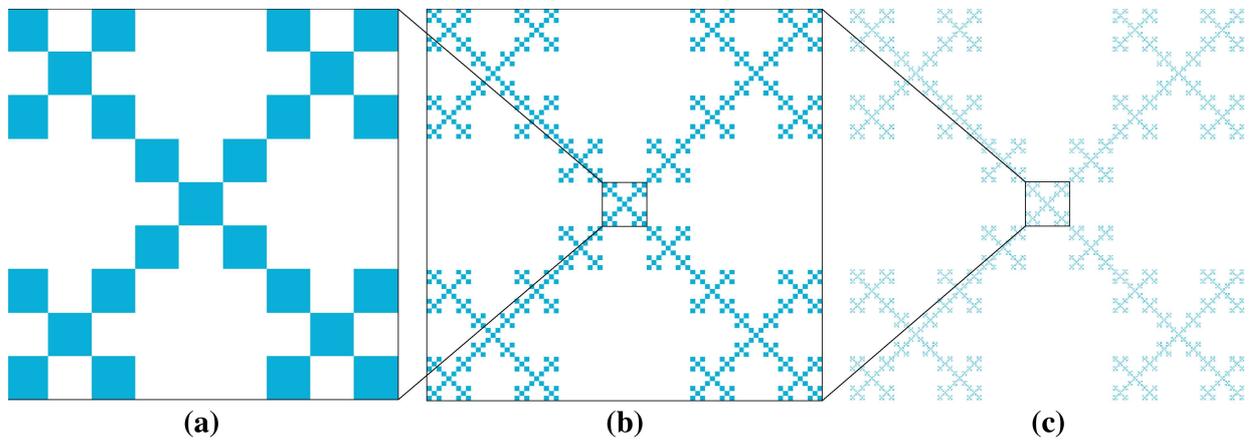


FIG. 1.8 – Les trois figures présentent la fractale régulière de Vicsek aux itérations 2, 4 et 6.

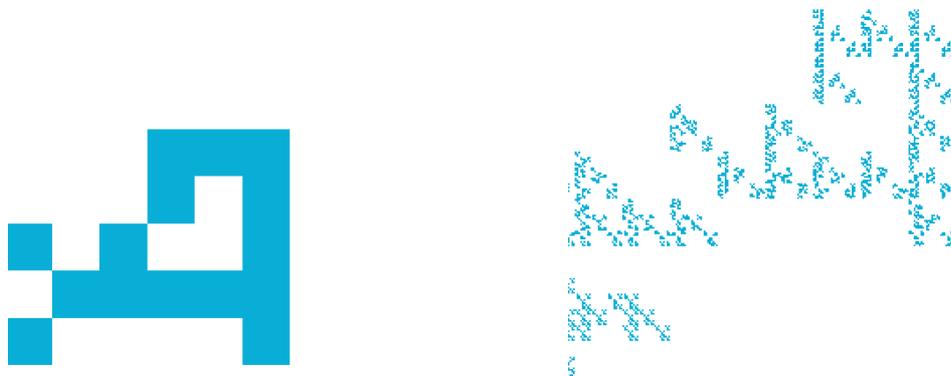


FIG. 1.9 – Fractale de Vicsek désordonnée aux itérations 2 et 5.

1.3.2 Observations expérimentales

Les structures réelles qui présentent le plus clairement un comportement fractal sont les colloïdes et les aérosols.

On appelle colloïde une substance sous forme de liquide ou de gel qui contient en suspension des particules suffisamment petites pour que le mélange soit homogène. Typiquement, les tailles des particules vont de 2 à 200 nm. En ce qui concerne les aérosols, il s'agit en général de particules de tailles similaires aux colloïdes, mais dispersées dans un milieu gazeux (contrairement aux colloïdes qui sont dispersés en milieu liquide).

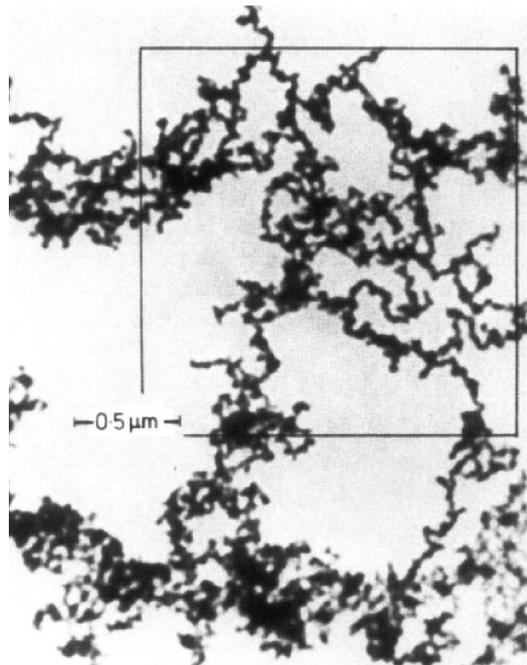


FIG. 1.10 – Photographie au microscope électronique d'un agrégat d'aérosol de fer [FW79]

C'est en 1979 que Forrest et Witten [FW79] ont démontré pour la première fois la nature fractale de ce genre d'agrégats (il ont utilisé des agrégats d'aérosol de fer dans leur expérience) en mesurant la fonction de corrélation à deux points, définie comme la probabilité de trouver des objets solides placés à une certaine distance, sur une image de microscopie électronique (figure 1.10). Ils ont démontré que cette structure possède une dimension fractale et que celle-ci vaut $D_f = 1.8$.

Suite à cette découverte, beaucoup d'études ont porté sur la détermination expérimentale des dimensions fractales d'agrégats de constitutions diverses. Les agrégats à base de suie, présents dans tous les processus industriels nécessitant une combustion, font partie des agrégats pour lesquels l'intérêt est le plus marqué [SOSR98, GCH99, MC02, TTL⁺06]. Leur dimension fractale se situe

entre 1.6 et 1.9. Un autre type de résidu de combustion est très étudié depuis le milieu des années 90 : il s'agit des particules émises par les moteurs diesel [SKB⁺98, OSC07, HSH04]. La dimension fractale de ces agrégats se situe entre 2.2 et 3.0 et varie avec de nombreux paramètres comme la vitesse de rotation ou la charge du moteur par exemple.

On peut encore citer les colloïdes de particules d'or qui possèdent eux aussi une dimension fractale expérimentalement déterminée entre 1.75 et 2.0 [WO84, WHLS85]. La figure 1.11 montre une image de microscopie électronique en transmission d'un tel agrégat.

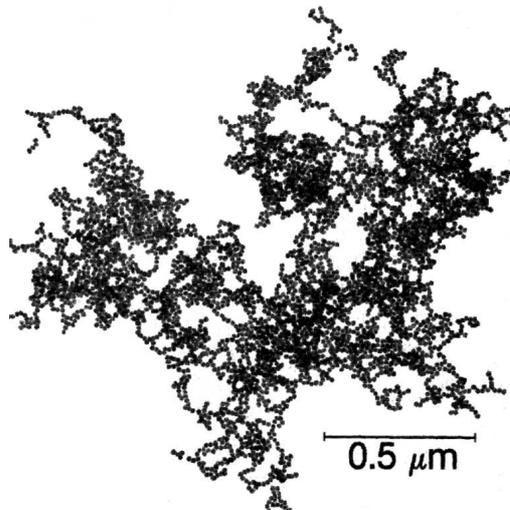


FIG. 1.11 – Image MET issue de [WO84] représentant un agrégat colloïdal composé de 4739 particules d'or.

Les agrégats à base de nanoparticules de silice sont eux aussi connus pour être fractals. Que ces agrégats soient à base de silice pyrogénée ou de silice précipitée, il ont été très largement étudiés. On présente au paragraphe suivant quelques uns des nombreux résultats disponibles dans la littérature.

1.3.3 Étude de la dimension fractale d'agrégats de particules de silice

Forrest et Witten [FW79] ont été les premiers à démontrer le caractère fractal des agrégats formés dans les flammes, dont les agrégats à base de silice pyrogénée font partie.

Les agrégats à base de silice ont été largement étudiés depuis 1983 [AP83, PA83]. Ces études morphologiques ont essentiellement pour but de déterminer les dimensions fractales de ces agrégats et de corréler les résultats avec les modèles d'agrégation existants. La liste des travaux cités concerne essentiellement les silices pyrogénées ; on citera néanmoins quelques travaux traitant

des aérogels lorsque les propriétés des nanoparticules constituant l'aérogel sont proches de celles que nous avons utilisées. Les résultats disponibles dans la littérature étant très disparates (les dimensions fractales que l'on trouve sont typiquement comprises entre 1.7 et 2.7), on classera les travaux par dimension fractale croissante autant que possible. Pour de plus amples informations concernant les autres types de silice (sols, gels, aérogels, xérogels . . .), on pourra se reporter à [Leg98].

Hamsy *et al.* [HFPJ93] se sont intéressés à des aérogels dont la masse volumique est comprise entre 70 kg.m^{-3} et 250 kg.m^{-3} et constitués de nanoparticules dont le diamètre vaut 9.6 nm. Il s'avère que la valeur de la dimension fractale, déterminée par la technique de diffusion des neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering ou SANS), est indépendante de la masse volumique de l'échantillon et vaut 1.8. Néanmoins, la masse volumique du matériau a un impact sur la longueur de corrélation de la dimension fractale : plus l'échantillon est dense, plus la longueur de corrélation est faible.

Ehrburger et Jullien [EJ88a] ont déterminé par thermoporométrie [BLQE77] (noté THP dans le tableau 1.4) la dimension fractale d'agrégats d'AEROSIL 200 dispersés dans un solvant (de l'undécane ou de l'eau). Lorsque l'AEROSIL 200 est dispersé dans l'undécane, il se forme un gel de masse volumique 55 kg.m^{-3} . La taille des pores correspondant au maximum de la distribution de taille est voisine de 100 nm et la dimension fractale a été estimée à 1.77. Lorsque l'undécane est remplacé par de l'eau, la masse volumique du gel augmente jusqu'à devenir voisine $\approx 100 \text{ kg.m}^{-3}$ et la dimension fractale augmente elle aussi légèrement ($D_f = 1.96$). Ces travaux montrent l'influence du solvant sur le processus d'agrégation entre les agrégats. Les auteurs déduisent que lorsque le solvant est de l'undécane, la probabilité de collage entre particules ou amas est plus élevée (les forces électrostatiques sont écrantées) que lorsque le solvant est de l'eau et que l'algorithme d'agrégation le plus représentatif est l'algorithme d'agrégation rapide DLCCA ($D_f = 1.8$). Lorsque l'AEROSIL 200 est dispersé dans l'eau, l'augmentation de la dimension fractale et la densification des échantillons traduisent un écrantage partiel des forces électrostatiques. L'algorithme le plus à même de décrire le processus d'agrégation est alors l'algorithme RLCA qui conduit à des dimensions fractales voisines de 2 ($D_f = 2.04$). D'autres auteurs présentent des valeurs similaires de dimension fractale. On citera notamment les travaux de Martin *et al.* [MSH86] et Hurd *et al.* [HSM87]. Ces deux études se basent sur trois poudres de silice pyrogénée CAB-O-SIL (M5, EH5 et HS5) dispersées dans de l'eau par sonication. La dimension fractale est déterminée par diffusion de neutrons (SANS), par diffusion de la lumière (DL) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Il ressort de leurs études que la dimension fractale est comprise entre 1.8 ± 0.1 et 2.0 ± 0.1 suivant le type de poudre utilisée d'une part et la relation utilisée pour déterminer cette dimension fractale à partir des diagrammes de diffusion expérimentaux.

Deux autres études méritent d'être mentionnées puisqu'elles traitent de silice pyrogénée WAKER HDK-N20, qui est assez semblable à la silice que nous utilisons. Nous constatons que les auteurs trouvent deux dimensions fractales différentes, largement supérieures à celle couramment admise pour les agrégats de silice, et qui valent respectivement 2.28 [BGG⁺07] et 2.6 [Bar95]. Beaucoup

Référence	Matériau	Diamètre des particules	Moyen de caractérisation	D_f
[HFPJ93]	Aérogel	9.6 nm	SANS	1.8
[EJ88a]	AEROSIL 200	13.6 nm	THP	1.77
	AEROSIL 200	13.6 nm	THP	1.96
[MSH86, HSM87]	CAB-O-SIL EH5	7.1 nm	SAXS, SANS	1.81 ± 0.1
	CAB-O-SIL HS5	8.4 nm	SAXS, SANS	1.84 ± 0.1
	CAB-O-SIL M5	13.6 nm	SAXS, SANS	1.91 ± 0.1
[SK84]	nc ^a	nc	SAXS	2.00 ± 0.1
[SK86]	LUDOX SM	~ 7.0 nm	SAXS	2.00 ± 0.1
[SMWC84]	LUDOX SM	~ 7.0 nm	DL	2.12 ± 0.05
[DBCS90]	Aérogel	nc	NMR, SAXS	2.2 ± 0.1
[BGG ⁺ 07]	WAKER HDK-N20	13.6 nm	SANS	2.28 ± 0.05
[Bar95]	WAKER HDK-N20	13.6 nm	SAXS	2.6 ± 0.1

TAB. 1.4 – Synthèse de quelques dimensions fractales expérimentales obtenues sur différentes silices.

^anc : non communiqué

d'autres études sont disponibles dans la littérature et peuvent être citées concernant la dimension fractale d'agrégats de silice. Par exemple :

- [AC86] montrent que quelle que soit la dimension fractale des agrégats de silice Ludox (diamètre des nanoparticules de 22 nm et $D_f = 1.75$ d'après leurs mesures), ces agrégats se réarrangent en un temps qui, suivant le pH de la solution dans laquelle est dispersée la silice, peut varier de quelques minutes à quelques heures pour former des agrégats dont la dimension fractale vaut 2.08 ± 0.05 .
- Les travaux présentés dans [VWPC88] concernent les aérogels. Il s'avère que, sur leurs matériaux, quelle que soit la densité de l'aérogel (comprise entre 95 et 356 kg.m⁻³), la dimension fractale déterminée par la technique de diffusion de neutrons vaut 2.4 ± 0.01 .

Les résultats présentés ci-dessus et ceux reportés dans le tableau 1.4 concernent essentiellement des silices pyrogénées ; on a cependant adjoint quelques résultats obtenus sur des aérogels dont les masses volumiques ou diamètres de nanoparticules sont voisines de ceux que nous utilisons, et nous constatons que les dimensions fractales qu'ils obtiennent sont assez proches de ce qui est observé sur les silices pyrogénées. Dans les travaux cités ci-dessus, les poudres de silice pyrogénée (type CAB-O-SIL, AEROSIL, WACKER HDK) sont dispersées avant caractérisation. Or les travaux de [EJ88a] montrent clairement la sensibilité de la dimension fractale au solvant utilisé qui peut être susceptible ou non de permettre une réorganisation des agrégats.

Les seuls travaux disponibles dans lesquels des poudres de silice pyrogénée sont caractérisées sous une forme compressée sont les travaux de Freltoft *et al.* [FKS86]. Dans cette étude, les auteurs se sont intéressés à la dimension fractale d'échantillons à base de CABOSIL M5 et

d'ALFASIL. Les études ont été faites en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles. Les principaux résultats sont présentés dans le tableau 1.5. ξ est la longueur de corrélation et r_p est le rayon des particules. Les échantillons faisant partie de la série notée F ont été fabriqués en compactant à différentes pressions de la silice pyrogénée (mode de fabrication et densités similaires à ceux de nos échantillons) afin d'obtenir des échantillons dont la masse volumique est comprise entre 130 et 450 kg.m⁻³. La deuxième série notée D concerne de la silice dispersée dans de l'eau, échantillons dont la masse volumique de silice varie entre 6 et 10 kg.m⁻³. Les résultats reportés dans le tableau 1.5 exhibent l'indépendance de la dimension fractale vis-à-vis de la densité pour les échantillons constitués de poudre de silice compactée (série F). Si on considère les échantillons de la série D, on constate que la dimension fractale varie elle aussi très peu. Par contre, pour les deux séries d'échantillons, c'est la longueur de corrélation (ou rayon de portée) de la dimension fractale, notée ξ , qui varie avec la densité. Cette observation est expliquée par le degré d'interpénétration entre agrégats voisins qui augmente lorsque la densité de silice augmente. Au passage, on notera que la portée de la dimension fractale, ξ , pour l'échantillon F3 de masse volumique 340 kg.m⁻³ (valeur relativement proche de celles nos échantillons), est de seulement cinq à six fois le rayon des nanoparticules constituantes.

Échantillon	Masse volu- mique (kg.m ⁻³)	r_p (nm)	ξ (nm)	D_f
F1	130	1.9 ± 0.1	13.2 ± 0.6	2.60 ± 0.03
F2	170	1.9 ± 0.1	12.1 ± 0.4	2.65 ± 0.03
F3	340	1.9 ± 0.1	10.4 ± 0.3	2.64 ± 0.03
F5	450	1.8 ± 0.1	10.0 ± 0.4	2.55 ± 0.04
D11	8	2.3 ± 0.1	31 ± 2	2.41 ± 0.02
D31	6	2.4 ± 0.1	56 ± 10	2.27 ± 0.04
D41	10	2.2 ± 0.1	52 ± 9	2.29 ± 0.03
D51	8	2.3 ± 0.1	42 ± 4	2.38 ± 0.02

TAB. 1.5 – Résultats obtenus par Freltoft *et al.* [FKS86]

Pour finir, nous annonçons que des mesures de dimension fractale avaient été faites dans le cadre de la thèse de B. Morel [Mor08]. L'échantillon est une pastille de silice à base de poudre WACKER HDK-T30 obtenue par un mode de fabrication similaire à nos échantillons. La valeur qui a été trouvée est voisine de 2 [LAM07].

Les informations, issues de cette étude bibliographique, les plus importantes à retenir sont les suivantes :

- La dispersion des valeurs de dimension fractale que l'on peut trouver dans la littérature est

très importante, néanmoins les dimensions fractales obtenues sur de la silice, pyrogénée notamment, est généralement comprise en 1.75 et 2.5.

- La portée de la structure fractale, ou longueur de corrélation, une fois le matériau compacté est très faible : de deux à quatre fois le diamètre des nanoparticules qui constituent le matériau ; on peut donc s'interroger quant au sens de la dimension fractale pour décrire le matériau.

Pour en finir avec cette étude bibliographique concernant la dimension fractale, on remarquera que les valeurs de dimension fractale qui apparaissent dans la littérature sont presque toutes contenues dans l'intervalle des valeurs de dimension fractale produites par les algorithmes de génération qui seront présentés ultérieurement au paragraphe 4.4.

1.4 Conclusion

On s'est, dans ce premier chapitre, familiarisé avec le matériau superisolant thermique. Une description détaillée a été faite en ce qui concerne les propriétés thermiques et la composition de ces matériaux et l'impact de leur constitution sur leurs propriétés thermiques. Nous avons notamment montré que l'intérêt porté au transfert radiatif dans ces matériaux est assez minime puisqu'il arrive que celui-ci soit négligé ; or on a vu dans l'étude bibliographique que lorsque le matériau est sous vide, c'est-à-dire que le transfert thermique par la phase gazeuse est nul, le transfert radiatif pouvait atteindre 60% du transfert thermique total lorsque le matériau n'est pas opacifié et environ 25% du transfert thermique total lorsque celui-ci est opacifié. Le transfert radiatif à l'intérieur de ces matériaux est directement relié aux propriétés radiatives de ces superisolants thermiques. L'amélioration des performances de ces matériaux passe donc par une amélioration de la connaissance de leurs propriétés radiatives. Pour l'étude qui nous intéresse, la matrice nanoporeuse étant le principal composant en terme de fraction massique de ces matériaux, nous nous sommes ensuite concentrés sur la matrice nanoporeuse de silice seule. On a exposé les propriétés des poudres de silice que nous utiliserons et la complexité des propriétés de ces poudres, notamment en terme de définition d'un diamètre de nanoparticule, de la taille caractéristique des agrégats ou encore de leurs propriétés hydrophiles. En ce qui concerne le diamètre des nanoparticules, l'observation de ces nanoparticules sur les images obtenues par microscopie électronique en transmission a montré que les diamètres déterminée à partir de la surface spécifique et de la masse volumique sont relativement proches de ce qui peut être observé dans la littérature. Quant aux propriétés hydrophiles, elle sont relativement bien connues, puisque les fournisseurs des poudres sont capables de nous préciser la densité surfacique de groupements silanol, groupements qui donnent aux nanoparticules et donc aux matrices nanoporeuses leurs propriétés hydrophiles. L'essentiel des propriétés de nos échantillons de matrices nanoporeuses de silice est bien connues (porosité, surface spécifique). C'est lorsque l'on s'interroge sur la structuration de ces matrices que des divergences apparaissent. A l'heure actuelle, il est très compliqué d'obtenir une représentation par microtomographie de notre matériau. La seule donnée à laquelle nous pouvons nous référer pour obtenir des informations concernant la structuration de ces matrices nanoporeuses de silice est la

dimension fractale. On a présenté au paragraphe précédent quelques résultats disponibles dans la littérature et on a vu que les valeurs disponibles sont très dispersées. La valeur déterminée sur des échantillons semblables à ceux que nous avons utilisés est voisine de 2, et les valeurs trouvées sur les silices nanométriques dans la littérature s'étendent entre 1.75 et 2.65. On peut interpréter cette dispersion des valeurs de dimension fractale comme le reflet de la complexité de la nanostructure de ces matrices de silice qui transparaît également sur les images obtenues par microscopie électronique en transmission.